Ueber

# kolloidale Metalle der Platingruppe.

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**hohen philosophischen Fakultät**

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

**Conrad Amberger**
aus Altdorf.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1903.

**Erlangen 1904.**
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob in Erlangen.

127

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. C. Paal.
Dekan: Herr Prof. Dr. E. Wiedemann.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

**vom Verfasser.**

# Theoretischer Teil.

Die organisierte Materie besteht zum Unterschied von der nicht organisierten zum grössten Teil aus Kolloiden.

Bei dem Streben des menschlichen Geistes mehr und mehr in die geheimnisvollen Tiefen der Natur einzudringen, erscheint es begreiflich, dass man sich frühzeitig schon bemüht hat, die Eigenschaften und den Zustand jener grossen Körperklasse, die wir heute Kolloide nennen, näher zu erforschen und zu charakterisieren.

Aber erst der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts, in einer Zeit, wo die Chemie überhaupt durch Männer wie Just. v. Liebig, A. v. Kekulé den kolossalen Aufschwung erlebte und bessere experimentelle Hilfsmittel zur Verfügung standen, war es vorbehalten, eingehendere auf wissenschaftlicher Grundlage fussende Untersuchungen anzustellen.

Da war es anfangs der fünfziger Jahre Graham, der uns zeigte, dass die eine grosse Körperklasse, die er Krystalloide nannte, die Fähigkeit besitzt, tierische Membran zu passieren, während der andern, seinen Kolloiden, diese Eigenschaft nicht oder nur im beschränktem Masse zukommt. Graham teilte dann seine Kolloide weiter ein und nannte das in Wasser oder in einem andern Lösungsmittel gelöste Kolloid „Sol", das durch gewisse Zusätze — Elektrolyte — aus seiner Lösung abgeschiedene unlösliche Produkt „Gel".

Lehrte uns so Graham einen, wenn auch freilich durchaus nicht markanten Unterschied zwischen diesen beiden verschiedenen „Welten“, so sind wir heute doch schon soweit über den Zustand kolloidaler Lösungen orientiert, dass wir wissen, dass wir es bei derartig kolloidal gelösten Körpern nicht mit idealen Lösungen zu tun haben, sondern dass es Pseudolösungen sind, „Suspensionen feinster Teilchen, die aber so verschwindend klein sind, dass sie mit Hilfe optischer Hilfsmittel direkt nicht zu erkennen sind“.

Die heutige Forschung stützte diese Anschauung auf folgende Gründe:

Der Tyndall-Versuch zeigt uns, dass kolloidale Lösungen einen einfallenden Lichtkegel zerstreuen und dass dieses Licht polarisiert ist, was bei wirklichen Lösungen nicht der Fall ist. Nun ist aber zerstreutes polarisiertes Licht reflektiertes Licht und somit enthalten diese Lösungen kleinste Teilchen, die im Verhältnis zu den Lichtwellen gross genug sind, diese zu polarisieren.

Man hat dann weiter erkannt, dass die Arbeit, welche nötig ist, um in einer kolloidalen Lösung Lösungsmittel und Gelöstes zu trennen, im Verhältnis zu den Krystalloiden äusserst gering ist und daraus den Schluss gezogen, dass keine innige homogene Bindung zwischen Lösungsmittel und scheinbar Gelöstem besteht.

Man hat ferner diese Anschauung von der Theorie der Pseudolösungen gestützt auf Eigenschaften, die sie mit wirklichen Suspensionen gemeinsam haben; es seien erwähnt die Koagulationserscheinungen, bedingt durch Elektrolyte, das Wandern mit oder gegen ein elektrisches Potential u. a.

Einen letzten Beweis hat dann Bredig in neuerer Zeit erbracht, indem es ihm gelang, auf gewissermassen synthetischem Weg kolloidale Lösungen von Gold, Platin und Palladium darzustellen, dadurch, dass er Gold-, Pla-

tin- und Palladiumdrähte mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens in Wasser so fein zerstäuben konnte, dass die Pseudolösungen jener Metalle entstanden.

Der erste, der sich mit der Darstellung von Kolloiden beschäftigte, war H. Kühn;[1]) es sind von ihm die ersten Hydrosole der Kieselsäure und der Eisengruppe erhalten worden; ihm folgte dann Graham mit den Solen des Titans-, des Chrom-, Zirkon- und Thoriumhydroxyd, der Zinnsäure u. a.

Ausser diesen Kolloiden, deren Kenntnis wir vor allem Graham verdanken, sind in späterer Zeit fast alle Metallsulfide, die man früher nur als unlösliche Niederschläge kannte und die grösstenteils zur gewichtsanalytischen Bestimmung dienten, in Hydrosole übergeführt worden.

Es seien hier nur erwähnt die beiden Arbeiten von H. Schulze aus dem Jahre 1882[2]), der die Darstellung und die Eigenschaften des löslichen Arsen- und Antimon-Trisulfids beschrieb; ferner gelang es Winssinger[3]) eine grosse Anzahl von Metallsulfiden (circa 16) in kolloidale, lösliche Formen zu bringen und deren Eigenschaften näher festzustellen.

Neuern Forschungen war es vorbehalten, die Metalle selbst in ihre Hydrosole überzuführen und deren Lösungsbedingungen zu erkennen.

Es darf freilich nicht unerwähnt bleiben, dass bereits Faraday im Jahre 1857 die merkwürdige Eigenschaft beobachtet hatte, dass eine sehr verdünnte Goldchloridlösung durch gelben Phosphor zu einer schön rubinrot gefärbten Flüssigkeit reduziert wird. Er hatte wohl bereits das Hydrosol des Goldes in Händen, es aber als

1) Journal f. prakt. Chem. 59. 1.
2) Journal f. prakt. Chem. 2, 25 u. 27, 320.
3) Berichte Bd. XXIV, 2243.

solches nicht erkannt; auch das neuere Bredig'sche Verfahren, kolloidale Metalle durch Zerstäubung mittels Elektrizität zu gewinnen, hatte Faraday zum mindesten schon angedeutet, wenn er durch elektrische Zerstäubung von Golddrähten rubinartige durchsichtige Niederschläge auf Glas erzeugte.

Der Cassius'sche Goldpurpur ist ebenfalls schon lange bekannt, wenn es auch erst den neueren Untersuchungen Zsigmondys[1]) gelang, ihn als kolloidales durch Zinnsäure geschütztes Goldhydrosol zu erkennen.

Von den vielen Arbeiten nun, die in neuerer und neuester Zeit unsere Kenntnis über jene interessanten Körper bereichert haben, muss ich mich auf einige wenige beschränken, um daran anschliessend, ein Verfahren eingehend zu besprechen, das auch den von mir dargestellten Colloiden zu grunde liegt.

Es sei in erster Linie Zsigmondy[2]) erwähnt, der sich vor allem mit dem Hydrosol des Goldes beschäftigte. Zsigmondy reduzierte eine verdünnte alkalische Goldchloridlösung mit Formaldehyd und erhielt eine rote, vollkommen klare Flüssigkeit, die er bis zu einem gewissen Konzentrationsgrade unverändert eindampfen konnte. Seine Goldlösung zeigte alle Eigenschaften eines Colloids; er konnte es durch Dialyse reinigen und durch Elektrolyte, schon durch Alkohol fällen. Aus der Uebereinstimmung der Absorptionsspektren zwischen seinem Präparat und dem des Rubinglases schloss er auf die Identität beider, sodass sich Gold sowohl in seinem Hydrosol als auch am Glas im selben Zustand befindet.

Ueber das flüssige Hydrosol des Goldes sind dann

1) Ann. d. Chem. 301, 361.
2) Liebig's Ann. 301, 361.

in letzterer Zeit Arbeiten von Gutbier[1]) und Henrich[2]) veröffentlich worden; ersterer reduzierte mit Hydrazinhydrat sehr verdünnte Goldlösungen und erhielt so Pseudolösungen von allerdings nur geringem Goldgehalt; das Gleiche erreichte Henrich, indem er mehrwertige Phenole als Reduktionsmittel benutzte.

Das dem Gold nahe verwandte Silber hatte bereits Wöhler[3]) in den fünfziger Jahren in kolloidaler Form erhalten; es aber auch nicht als solches erkannt. Behandelt man nämlich zitronensaures Silber mit Wasserstoff bei 100°, so geht das weisse Salz in eine dunkelbraune Masse über und wäscht man diese auf dem Filter aus, so gibt sie zuerst Zitronensäure ab, geht aber dann selbst mit roter Farbe in Lösung. Wöhler und seine Zeitgenossen glaubten in dieser Lösung ein Silberoxydulsalz vor sich zu haben.

Genauere Kenntnis über das flüssige Hydrosol des Silbers verdanken wir dem amerikanischen Gelehrten Carey-Lea[4]), der ein Verfahren ausarbeitete, nach dem er verdünnte Silbernitratlösung bei Gegenwart schützender organischer Säuren wie Zitronensäure durch Ferrosulfat reduzierte. Er ging von einer 10prozentigen Silbernitratlösung aus, versetzte diese in der Kälte mit einem Gemisch von 30 % Eisenvitriollösung und 10 % Natriumcitratlösung, nachdem er es vorher durch Sodalösung alkalisch gemacht hatte. Er erhielt nach diesem Verfahren einen blauen Niederschlag, der sich absetzte und durch Filtrieren von der überstehenden Flüssigkeit getrennt werden konnte.

Mit Wasser bildet derselbe ein Hydrosol von blutroter Farbe, das aber noch durch Eisensalze und Zitro-

1) Z. anorg. Chem. 31, 448.
2) Berichte 36, 609 [1903].
3) Liebig's Annal. 30, 1.
4) Berichte Bd. XXII Refer. 645.

nensäure verunreinigt ist. Durch wiederholtes Fällen mit salpetersaurem Ammon und Wiederauflösen in Wasser konnte er sein Hydrosol fast eisenfrei erhalten, die Farbe ging dabei in eine etwas dunklere Nuance über.

E. A. Schneider[1]) hat dieses Carey-Leasche Verfahren etwas weiter ausgebaut und vervollkommnet. Es gelang ihm das Hydrosol des Silbers in fester Form von einer bisher nicht erreichten Reinheit zu erhalten; es enthielt nämlich nur noch 0,31% Eisen.

Wertvolle Beiträge zur Kenntnis über die kolloidale Natur des Silbers haben dann weiter Lottermoser und Meyer[2]) geliefert; indem sie qualitativ und quantitativ das Verhalten der Elektrolyte zum Hydrosol des Silbers näher untersuchten. Ein Analogon zum Cassiusschen Goldpurpur ist der Silberpurpur von Lottermoser. In ähnlicher Weise wie bei Gold erhielten dann Gutbier[3]) und Henrich[4]) das Silberhydrosol, indem der erstere Hydrazinhydrat, der letztere mehrwertige Phenole auf verdünnte Silberlösungen einwirken liess. Sie erhielten Silberhydrosole $^1/_{100}$ Normal.

Ich komme nun zu den Hydrosolen der Platingruppe und möchte über das Wenige, was namentlich über die selteneren Elemente dieser Gruppe über „Osmium, Iridium — Ruthenium“ bekannt ist, eingehender berichten, da die Darstellung dieser Hydrosole nach einem andern Verfahren Gegenstand vorliegender Arbeit ist.

Clemens Winkler hatte bereits im Jahre 1885 bemerkt, dass, wenn man Platinchlorid mit Natriumformiat reduziert, das reduzierte Platin teilweise als schwarze undurchsichtige Flüssigkeit durch Filter geht. Er hatte bereits kolloidales Platin in Händen, war aber über dessen Natur im Unklaren.

1) Berichte 25, 1281.
2) Jaur, pr. Chem. 56, 241.
3) Zeitschr. für anarg. Chemie 32, 350.
4) Berichte 36, 615 [1903].

Die weiteren Arbeiten über die lösliche Form dieses Elementes sind erst neuesten Datums: so erhielt Lottermoser[1]) das Hydrosol des Platins als eine braunschwarze, durchsichtige Flüssigkeit dadurch dass er Natriumplatinchlorid unter bestimmten Kautelen mit Formaldehyd reduzierte und durch Dialyse reinigte. Auf interessantem Wege hat Bredig[2]) kolloidales Platin erhalten. Er zerstäubte Platindrähte von 2 mm Dicke mit Hilfe des elektrischen Stromes bei 5 Ampère unter Wasser und erhielt so eine braunschwarze Flüssigkeit, die das diffus zerstreute Licht polarisierte und Wasserstoffsuperoxyd stark katalysierte.

Henrich[3]) erhielt das Hydrosol des Platins, indem es auf Natriumplatinchlorid in stark verdünnter wässeriger Lösung mehrwertige Phenole als Reduktionsmittel einwirken liess.

Gutbier[4]) reduzierte Platinchloridlösungen (im Verhältnis von ca. 1 : 1500) bei gewöhnlicher Temperatur mit einigen wenigen Tropfen einer stark verdünnten Hydrazinhydrat-Lösung.

Des Platins nächster Verwandter ist Palladium. Lottermoser[5]) und Bredig[6]) gelang auch die Darstellung dieses Hydrosols.

Lottermoser stellte sich nach den Zsigmondy'schen Konzentrationsbedingungen eine Palladiumchlorürlösung dar, gab die zur Bindung des Chlors nötige Menge Kaliumcarbonat hinzu und reduzierte siedend heiss mit Formaldehyd. Er erhielt so eine braunschwarze Flüssigkeit.

Bredig gewann das Palladiumhydrosol in ähnlicher

1) Ueber anorg. Kolloide, Stuttgart 1901 S. 33.
2) Anorganische Fermente, Leipzig 1901 S. 30.
3) Berichte 36, 609 [1903].
4) Zeitschr. f. anorg. Chemie 32, 352.
5) Ueber anorg. Colloide. Stuttgart 1901. Seite 34.
6) Anorg. Fermente. Leipzig 1901. S. 31.

Weise wie das des Platins durch elektrische Zerstäubung von Palladium. Beide Hydrosole, sowohl das von Lottermoser als auch das Bredig'sche besassen nur geringe Haltbarkeit.

Bei dem Versuche, ein drittes Metall dieser Gruppe, das Osmium in lösliche Form zu bringen, liess Lottermoser die Zsigmondy'sche Methode im Stich. Osmiumsalzlösungen blieben auch bei Anwendung stärkerer Reduktionsmittel vollkommen intakt.

Zu gleich ungünstigem Resultate führten auch seine Versuche mit Iridium. Es gelang ihm wohl für kurze Zeit ein dunkelbraun gefärbtes Iridiumsol durch Reduktion mit Formaldehyd zu erhalten, dasselbe war aber äusserst empfindlich und schon der Versuch, die Konzentration durch langsames, vorsichtiges Eindampfen zu erhöhen, führte zur Gelbbildung.

Bredig[1]) erhielt nach dem bereits mehrfach erwähnten Verfahren Iridium in kolloidaler Lösung in einer Verdünnung von 7 mg Iridium in 100 ccm Wasser.

Doch auch das durch elektrische Zerstäubung von Iridiumdraht unter Wasser gewonnene Sol war nach zweitägiger Aufbewahrung bereits koaguliert.

So mannigfaltig nun die bisher bekannten Methoden zur Darstellung kolloidaler Metalle auch sein mögen, so leiden sie doch an dem Umstand, dass auf diese Weise Pseudolösungen nur in äusserst geringer Konzentration und praktisch unverwertbarer Form erhalten werden und dass der Versuch, aus dem flüssigen Hydrosol ein festes zu erhalten, zur Koagulation und Gelbbildung führt.

Da war es nun C. Paal[2]), der uns eine neue Bildungsweise kolloidaler Metalle lehrte, mit deren Hilfe es gelingt, feste Hydrosole von grosser Beständigkeit zu erhalten.

1) Anorg. Ferm. Leipzig 1901. S. 31.
2) Berichte XXV, 21, 95 u. f.

Es ist bereits erwähnt, dass im Cassius'chen-Goldpurpur die Zinnsäure einen schützenden Einfluss ausübt und Bredig hat bei seinem Gelatinepurpur gezeigt, wie durch gewisse Zusätze, z. B. „Gelatine", die Koagulationserscheinungen Elektrolyten gegenüber gemindert, sogar ganz aufgehoben werden können. C. Paal hat nun in den durch Natronlauge erhaltenen Spaltungsprodukten von Eialbumin, Serumalbumin und in den Natronsalzen der in den käuflichen sogenannten Peptonen enthaltenen Albumosen Körper gefunden, denen eine spezifisch hohe schützende Wirkung zukommt und mit Hilfe deren er bereits eine grosse Anzahl jahrelang haltbare Metallhydrosole gewinnen konnte; ja man hat sogar in neuester Zeit mit Hilfe der Protalbin- und Lysalbinsäure ganz unlösliche, organische Körper in Hydrosole übergeführt wie z. B. den Indigo [1]).

Die von C. Paal[2]) durch alkalische Spaltung von Eiweiss, Casein etc. erhaltenen Spaltungsprodukte, Protalbin- und Lysalbinsäure genannt, zeigen im Gegensatz zu den durch hydrolytische Spaltung mittels Salzsäure erhaltenen Produkten sauren Charakter, sie sind befähigt mit Metallen Salze zu bilden, von denen die Alkali und Erdalkalisalze löslich, die der Schwermetalle unlöslich oder schwer löslich sind.

Diese Schwermetallsalze zeigen die merkwürdige Eigenschaft, sich in Natronlauge, ätzenden und kohlensauren Alkalien zu lösen; in diesen Lösungen ist das Metall durch die gewöhnliche Fällungsmethode nicht nachweisbar; diese Eigenschaften besitzen auch die genuinen Eiweisskörper. Man nahm infolgedessen bisher an, das Metall befindet sich in den Eiweisskörpern in sogenannter organischer Bindung.

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, pag. 1040; 1903, pag. 47, 599. Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie, II., 25.

2) Berichte 35, 2195 u. f. [1902].

C. Paal hat nun an der Hand von Versuchen zu zeigen vermocht, dass beim Lösen der Schwermetallsalze seiner Eiweissspaltungsprodukten in Natronlauge die Metalle als Hydroxyde aus ihrer Bindung herausgenommen werden und dass diese an und für sich unlöslichen Hydroxyde in kolloidaler Lösung gehalten werden durch das schützende regenerierte Alkalisalz der Eiweissspaltungsprodukte bezw. der genuinen Eiweisskörper.

Die Richtigkeit dieser Auffassung des Vorganges ergibt sich aus folgenden Versuchen:

Dialysiert man ein mit Salzsäure zersetztes Eisensalz der beiden Eiweissspaltungsprodukte, so ist bereits nach kurzer Zeit Eisen im Aussenwasser nachweissbar; dialysiert man dagegen die Lösung eines protalbin- oder lysalbinsauren Schwermetallsalzes in Natronlauge, so ist auch nach wochenlanger Dialyse kein Metall im Diffusat nachweisbar, wohl aber Protalbin- und Lysalbinsäure. Wäre das Metall in organischer Bindung, so müssten doch wohl beide zusammen diffundieren. Dazu kommt ferner, dass bei der Dialyse von lysalbinsaurem Silber in Ammoniak gelöst, bereits nach kurzer Zeit Silber im Aussenwasser nachweisbar ist; das Silber diffundiert eben als Silberoxydammoniak.

Behandelt man eine solche Lösung eines Schwermetallsalzes in Natronlauge mit gewissen Reduktionsmitteln, so gelingt es, das Oxyd zu Metall zu reduzieren, das dann in kolloidaler Lösung bleibt.

Es sind nun mit Hilfe der hohen schützenden Wirkung dieser beiden Eiweissspaltungsprodukte in veröffentlichten[1]) und noch nicht publizierten Arbeiten eine ganze Reihe von Metallen und Metallverbindungen in kolloidaler Form erhalten worden; meine Aufgabe war es, Hydrosole der Platingruppe und zwar die des Platins, Palladiums, Osmiums, Rutheniums und Iridiums darzustellen.

1) Berichte 35, 2206, 2219, 2224, 2236.

Versetzt man eine überschüssige Natronlauge enthaltende Lösung von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium mit löslichen Platin-, Palladium-, Iridium-, Osmium- und Ruthenium-Verbindungen und erwärmt, so tritt erst nach längerem Erhitzen eine von Dunkelfärbung begleitete, geringfügige Reduktion ein. Die reduzierende Wirkung der beiden Eiweissspaltungsprodukte erweist sich den Verbindungen der Platinmetalle gegenüber im Gegensatz zu Gold und Silber als zu schwach; ja es liess sich an der Hand von Analysen zeigen, dass es sogar unter Anwendung starker Reduktionsmittel wie Hydrazinhydrat bei den Platinmetallen Osmium, Iridium und Ruthenium nicht gelingt, sauerstoffreie Metallhydrosole zu erhalten.

Zur Darstellung von kolloidalem Platin und Palladium war Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel geeignet und ich gewann das Hydrosol des Platins in der Weise, dass ich zu einer mit überschüssiger Natronlauge versetzten lysalbin- oder protalbinsauren Natriumlösung Platinchlorid in Wasser gelöst zugab und die klare gelbgefärbte Lösung mit Hydrazinhydrat reduzierte. Je nach den angewandten Mengenverhältnissen konnte ich feste, haltbare Platinpräparate von 25,4 bis 78,15 Platingehalt erhalten.

Während sich nun hochprozentige Präparate von kolloidalem Platin in Kombination sowohl mit lysalbinsaurem, als auch protalbinsaurem Natrium in fester, haltbarer Form gewinnen lassen, gelingt dies bei Palladium nur unter Anwendung des letzteren Salzes, während lysalbinsaures Natrium keine genügend schützende Wirkung auf das Palladiumhydrosol auszuüben vermag, sodass zwar Lösungen des Hydrosols in ziemlich konzentriertem Zustand herzustellen sind, die aber nach einiger Zeit den grössten Teil des Palladiums unlöslich abscheiden.

Abgesehen von Hydrazinhydrat gelingt es auch durch Einleiten von elementarem Wasserstoff in die protalbin-

saures Natrium, Palladiumchlorür und Natronlauge enthaltende Lösung kolloidales Palladium zu erhalten; ich habe auf diese Weise Präparate bis zu 54 % Palladiumgehalt darstellen können, die sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit und Haltbarkeit in nichts von den mit Hydrazinhydrat gewonnenen Produkten unterschieden.

Iridium setzte seiner Ueberführung in kolloidale lösliche Form grössere Schwierigkeiten als die beiden eben erwähnten Metalle entgegen. Es hat den Nachteil, dass es sich aus seiner lysalbin- und protalbinsauren Lösung durch Hydrazinhydrat nur äusserst schwer reduzieren lässt. In der Kälte wirkt Hydrazinhydrat überhaupt nicht ein und auch heiss ist die Reduktion nur eine unvollständige. Es scheint die Reduktion nur eine teilweise zu sein, sie bleibt wohl zum Teil beim Sesquioxyd stehen, das dann seinerseits beim Stehen an der Luft wieder rasch in das Iridiumdioxyd übergeht. Auf diese Weise wenigstens kann ich mir nur die Farbenänderung der dialysierenden Lösung, die Blaufärbung des stark Iridiumhaltigen Diffusats und die des festen Präparates erklären.

Aus dem eben Erwähnten geht hervor, dass die während der Reduktion eintretende Dunkelfärbung absolut keinen Anhaltspunkt für die elementare Natur des entstandenen Metallhydrosols geben kann; es ist vielmehr für einen einwandfreien Beweis unumgänglich notwendig, durch die Analyse zu beweisen, wie weit die Reduktion gegangen ist. Ich bin nun bei Iridium und den folgenden Versuchen über kolloidales Osmium und Ruthenium in der Weise vorgegangen, dass ich durch eine Sauerstoffbestimmung zu ermitteln suchte, ob es in erster Linie möglich ist, das anzuwendende Metallsalz durch das betreffende Reduktionsmittel zu reduzieren und dann weiterhin, welchen Einfluss die beiden Eiweissspaltungsprodukte auf den Reduktionsvorgang ausüben.

Aus den Analysen im experimentellen Teil geht nun

hervor, dass es durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Iridiumtetrachlorid, Kaliumosmiat und Rutheniumsesquichlorid unter Bedingungen, wie sie zur Herstellung kolloidaler Lösungen beobachtet werden müssen, nicht möglich ist, als Endprodukt sauerstofffreies Iridium-, Osmium- und Rutheniummetall zu erhalten; wobei ich jedoch nicht unerwähnt lassen möchte, dass unter andern Bedingungen, wie Erhitzen der Lösungen bis zum Kochen mit einen Ueberschuss von Hydrazinhydrat und wenig oder kein Natriumhydroxyd aus ersten beiden Salzlösungen Iridium und Osmium wenn auch nicht sauerstofffrei, so doch mit nur geringen Gehalt an Sauerstoff abgeschieden werden können; bezüglich des letzteren Salzes — des $Ru_2Cl_6$ — sei bemerkt, dass es in neutraler und auch saurer Lösung unmöglich ist, durch Hydrazinhydrat Metall abzuscheiden; denn man erhält auf Zugabe von Hydrazinhydrat zur Rutheniumsesquichloridlösung eine kirschrot gefärbte Flüssigkeit, aus der bei genügender Konzentration ein orangegelb gefärbter Körper krystallisiert, welcher ähnlich ist dem Joly'schen $Ru\begin{matrix}NH_3NH_3Cl\\NH_3NH_3Cl.\end{matrix}$

Es war nun bei der ohnehin schon reduzierenden Wirkung der Protalbin- und Lysalbinsäure denkbar, dass bei deren Gegenwart die Reduktion eine vollständigere sei und ich habe daraufhin die fertigen Colloide von Osmium und Ruthenium analysiert und erkannt, dass die sogenannten Osmium- und Rutheniumhydrosole grösstenteils Sauerstoffverbindungen dieser beiden Metalle darstellen.

Während es nun bis heute trotz vieler Versuche nicht gelungen ist, ein sauerstofffreies Rutheniumhydrosol darzustellen, habe ich dieses bei Iridium und bei Osmium erreicht und zwar bei Osmium in der Weise, dass ich das fertige durch Hydrazinhydrat erhaltene Hydrosol mit einem Sauerstoffgehalt von 9.44 % 20 Minuten in feinst gepulverter Form einer Wasserstoffatmosphäre von 30—40°

aussetzte. Die Analyse ergab, dass das Präparat nur noch 0.7 % Sauerstoff enthielt. Bei Iridium erreichte ich dasselbe Resultat in der Weise, dass ich ähnlich wie bei Palladium in die protalbin- oder hier auch lysalbinsaures Natrium, Iridiumchlorid und Natronlauge enthaltende Lösung Wasserstoff einleitete, die kolloidale Lösung dialysierte, zur Trockne brachte, fein pulverte und über dieses feste Produkt nun auch in gleicher Weise wie bei Osmium Wasserstoff leitete. Beide Hydrosole verlieren bei diesem Prozess ihre Löslichkeit nicht. Reines Iridiumhydrosol konnte auch unter Anwendung von Natriumamalgam als Reduktionsmittel erhalten werden.

Die nach diesen Verfahren gewonnenen Lösungen von kolloidalem Platin, Palladium, Iridium und Osmium in Kombination mit den Natriumsalzen der beiden Eiweissspaltungsprodukte lassen sich in fester haltbarer Form gewinnen und werden durch Säuren aus ihren Lösungen gefällt. Diese Niederschläge sind unlöslich in Wasser, lösen sich aber leicht und vollständig bei Gegenwart einer Spur Alkali mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder auf. In ihrem Verhalten gegen Elektrolyte gleichen sie den von C. Paal beschriebenen Hydrosolen des Goldes[1]) und des Silbers[2]); gegen Wasserstoffsuperoxyd besitzen die Lösungen dieser Metalle starke katalytische Wirkung, am stärksten Osmium, dann in abnehmendem Grade Platin, Palladium und Iridium.

1) Berichte 35, 2206, 2219.
2) Berichte 35, 2224 u. f.

# Experimenteller Teil.

## I. Kolloidales Platin.

### Darstellung von kolloidalem Platin mittels lysalbinsaurem Natrium.

I. 1 g lysalbinsaures Natrium wurde in der 30-fachen Menge Wasser gelöst und etwas mehr Natronlauge zugegeben, als zur Bindung des sämtlichen in der zuzusetzenden Platinchlorwasserstoffsäure enthaltenen Chlors notwendig ist. Zu der alkalischen Flüssigkeit fügt man dann 2 g Platinchlorwasserstoff, in wenig Wasser gelöst, hinzu. Die klare, dunkelrotbraune Lösung, mit Hydrazinhydrat in geringem Ueberschuss versetzt, färbte sich unter Gasentwicklung und Aufschäumen dunkel. Die Reduktion schien nach kurzer Zeit beendigt, daher wurde die schwarze im auffallendem Licht undurchsichtige Flüssigkeit, die im durchfallendem Licht dagegen klar und schwarzbraun erschien, der Dialyse gegen Wasser unterworfen. Auf diese Weise gelang es nach mehrmaligem Wechsel des Aussenwassers, überschüssige Natronlauge, unangegriffenes Hydrazinhydrat und das bei der Reaktion entstandene Chlornatrium aus der kolloidalen Lösung zu entfernen. Der filtrierte Dialysatorinhalt wurde hierauf vorsichtig im Wasserbade konzentriert und schliesslich im evacuierten Exicator zur Trockne gebracht.

Das Präparat stellte schwarze, stark glänzende, spröde Lamellen dar, die sich in Wasser leicht und vollständig zu einer schwarzen, undurchsichtigen Flüssigkeit lösten, welche in dünner Schicht in durchfallendem Licht klar war und schwarzbraune Farbe besass. Für die Analyse

wurde die Substanz bei 100° in vacuo getrocknet. Sie behielt auch nach dem Erhitzen ihre Wasserlöslichkeit und ihre sonstigen Eigenschaften bei.

Die Bestimmung des Platins und Natriums geschah bei allen, die beiden Elemente enthaltenden Präparaten durch Verkohlen, worauf das Alkali mit Wasser extrahiert und als Natriumsulfat gewogen wurde. Das Platin wurde im Rückstande durch starkes Glühen von der Kohle befreit.

0,3196 g Sbst.: 0,0792 g Pt, 0,1095 g $Na_2SO_4$.

Gef.: Pt = 24,77 %, Na = 11,07 %.

Nach den angewandten Mengenverhältnissen zwischen lysalbinsaurem Salz und Platinchlorwasserstoffsäure wurde erwartet, dass das feste Präparat ca. 50 % Platin enthalten würde. Eine Erklärung für den zu geringen Platingehalt fand sich nach der Untersuchung der Diffusate. Das farblose Diffusionswasser enthielt nicht unbeträchtliche Mengen Platin gelöst, das durch Schwefelwasserstoff nach dem Ansäuern gefällt wurde.

Es war somit ein Teil des zugesetzten Platins in Folge zu kurzer Einwirkung des Hydrazinhydrates der Reduktion entgangen.

Ein Teil des vorstehend beschriebenen Präparates I wurde in Wasser gelöst und mit Essigsäure vorsichtig versetzt. Es fiel ein schwarzer, flockiger Niederschlag aus, der sich in feuchtem Zustand leicht in verdünnten, wässerigen Alkalien mit den ursprünglichen Eigenschaften löste. Die Fällung trocknete im Exicator zu spröden Körnern ein, welche Farbe und Glanz der Pechkohle besassen und sich bei gelindem Erwärmen mit sehr verdünnter Natronlauge wieder kolloidal lösten.

Nach einjährigem Stehen war jedoch der grösste Teil des Produktes alkaliunlöslich geworden.

0,1856 g Sbst.: 0,1106 g Pt.

Gef.: Pt. 59,59

Durch die Fällung mit Essigsäure hat also auch beim kolloidalen Platin in ähnlicher Weise wie bei den analog dargestellten Präparaten von kolloidalem Silber und Gold[1]) eine Anreicherung von Metall stattgefunden. Während aber die gefällten Gold- und Silberpräparate ihre Alkaliunlöslichkeit auch nach dem Trocknen bewahren, geht das mit freier Lysalbinsäure vereinigte Platin in relativ kurzer Zeit in die unlösliche Modifikation über. Dagegen ist das Hydrosol des Platins in Kombination mit lysalbinsaurem Alkali auch in fester Form dauernd haltbar.

II. Da bei der Darstellung des Präparates I die Reduktionsdauer zu kurz war, wurden nochmals in den bei Versuch I angegebenen Mengenverhältnissen lysalbinsaures Natrium, Natronlauge und Platinchlorid der Einwirkung des Hydrazinhydrats unterworfen. Nachdem die Hauptreaktion, die sich durch Aufschäumen kundgibt, beendigt war, wurde die Flüssigkeit noch fünf Stunden stehen gelassen. Bei der nachfolgenden Reinigung mittels Dialyse konnte im Diffusat kein Platin nachgewiesen werden. Das Präparat wurde in der oben angegebenen Art in feste Form gebracht. Es bildete ebenfalls schwarze, glänzende Lamellen, die sich in wenig kaltem Wasser spielend leicht zu einer schwarzen Flüssigkeit lösten. Auch die für die Analyse bei 100° in vacuo getrocknete Substanz löste sich nach einem Jahr auf Zusatz einer Spur Alkali noch vollständig bei schwachem Erwärmen in Wasser.

0,3546 g Sbst. 0,1776 g Pt, 0,0392 g $Na_2SO_4$.

Gef.: Pt 50,08, Na 3,55.

In den Mitteilungen von C. Paal[2]) über kolloidales Silber und Gold wurde auf die grosse Beständigkeit dieser Substanzen, gegen Säuren, Basen und Neutralsalze

1) Berichte 35, 2234.
2) Berichte 35, 2228 u. f.

hingewiesen, die zwar mit steigendem Gehalt an kolloidalem Metall abnimmt, aber auch bei den höchstprozentigen Produkten immer noch enorm gross ist im Vergleich zum Verhalten von Metallkolloiden, die nach andern Methoden dargestellt worden sind. Auch die lysalbinsaures Natrium enthaltenden Präparate von kolloidalem Platin erwiesen sich gegen Elektrolyte sehr beständig.

Für die Versuche kam eine 0,15% Lösung des vorstehend beschriebenen Präparates II in Anwendung. Eine Probe dieser Lösung gab mit Salzsäure eine feinflockige, schwarze Fällung, die alles Platin enthielt und sich auf Zusatz von Natronlauge wieder mit der ursprünglichen Farbe löste.

Diese Fällung und Lösung wurde noch viermal wiederholt, ohne dass Gelbbildung eintrat, obwohl sich die Flüssigkeit bei dem abwechselnden Zusatz von Säure und Lauge stark erwärmte.

Als eine Probe der wässerigen Lösung des Kolloids mit dem fünffachen Volumen 10% Kochsalzlösung vermischt wurde, trat weder in der Kälte, noch bei nachfolgendem Erhitzen bis zum Sieden Fällung ein. Auch als die Platinlösung mit dem fünffachen Volumen gesättigter Kochsalzlösung versetzt wurde, blieb die Flüssigkeit in der Kälte unverändert, beim Erhitzen schied sich das Hydrosol in Form eines schwarzen, flockigen Niederschlages ab. Ebenso erwies sich eine 10% wässerige Natriumphosphatlösung (4 Vol.) gegen die Platinlösung (1 Vol.) in der Kälte und beim Kochen wirkungslos.

Eine weitere Probe der Kolloidlösung blieb, mit dem fünffachen Volumen 10% Chlorcalciumlösung vermischt, bei Zimmertemperatur unverändert, erst bei beginnendem Kochen trat Fällung ein.

Vergleicht man das Verhalten dieser kolloidalen Platinlösungen mit solchen, die nach andern Methoden

bisher dargestellt wurden, so fällt diesen gegenüber die enorme Beständigkeit des durch die Eiweissspaltungsprodukte geschützten Platinhydrosols gegen Elektrolyte auf: eine Beständigkeit, die sogar noch die der ähnlich gewonnenen kolloidalen Gold-[1]) und Silberhydrosole[2]) übertrifft.

Wie bei Präparat I angegeben, verliert die daraus durch Säuren erzeugte Fällung von kolloidalem Platin und freier Lysalbinsäure bei längerer Aufbewahrung und besonders rasch unter dem Einfluss der Wärme ihre Alkalilöslichkeit. In noch höherem Masse war dies bei dem aus dem platinreicheren Präparate II durch Essigsäure hervorgerufenen Niederschlage der Fall. In feuchtem Zustande löste er sich vollständig mit den ursprünglichen Eigenschaften in Alkali und verwandelte sich beim Trocknen in schwarze, glänzende Körner, die schon nach ein paar Tagen ihre Löslichkeit in verdünnter Natronlauge und Ammoniak fast ganz verloren hatten.

0,355 g Sbst.: 0.2604 g Pt.

Gef.: Pt 73,35.

Auffallend ist die schützende Wirkung, welche lysalbinsaures Alkali auf das Platinhydrosol ausübt, im Gegensatz zur freien Lysalbinsäure, die in den durch Essigsäure erzeugten Platinfällungen enthalten ist, den relativ raschen Uebergang des Platinhydrosols in die unlösliche Modifikation aber nicht zu verhindern vermag.

III. In den Mitteilungen von C. Paal „über kolloidales Silber und Gold“ [3]) sind Präparate beschrieben, welche dadurch gewonnen wurden, dass man mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Alkali vereinigtes, kolloidales Silber und Gold durch Säuren fällte und dann wieder in Alkali löste. Auf diesem Wege gelang es,

1) Berichte 35, 2236 [1902].
2) Berichte 35, 2224 [1902].
3) Berichte 35, 2224, 2236 [1902].

von Produkten mit niedrigem Silber- oder Gold-Gehalt ausgehend, sehr hochprozentige Metallhydrosole zu erhalten. Es wurde dieses Verfahren nun auch zur Darstellung eines Präparats von kolloidalem Platin angewendet.

2 g lysalbinsaures Natrium wurden in der 30fachen Menge Wasser gelöst, etwas mehr als die zur Zersetzung des Platinchlorids nötige Menge Natronlauge und hierauf 3,6 g Platinchlorid (= 2 g Platin) in konzentrierter, wässriger Lösung zugegeben. Nach beendigter Reduktion mittels Hydrazinhydrat (Einwirkungsdauer 5 Stunden) entfernte man den grössten Teil der anorganischen Beimengungen durch Dialyse und versetzte dann die filtrirte, kolloidale Lösung mit Essigsäure, so lange noch Fällung eines schwarzen, feinflockigen Niederschlages stattfand. Die durch Auswaschen auf dem Filter von Mutterlauge befreite Fällung von kolloidalem Platin + freier Lysalbinsäure wurde in Wasser suspendiert und durch etwas Natronlauge in Lösung gebracht. Aus der so erhaltenen, tiefschwarzen Flüssigkeit entfernt man dann die überschüssige Natronlauge durch nochmalige Dialyse und bringt die Lösung durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade und schliesslich im evacuirten Exsicator über Schwefelsäure zur Trockne.

Ich erhielt auf diese Weise das Präparat als schwarze, spröde, schwach glänzende Masse, die sich langsam in kaltem Wasser löste. Bei gelindem Erwärmen tritt rasch vollständige Lösung ein.

0,4614 g Sbst.: 0,302 g Pt, 0,061 g $Na_2SO_4$.

Gef.: Pt 65,45, Na 4,28.

Es hat somit durch das Fällen und Wiederauflösen in Alkali eine Anreicherung des Präparats an kolloidalem Platin stattgefunden.

Wie die folgenden Versuche lehren, lassen sich aber auch direkt Produkte mit hohem Gehalt an Platinhydrosol gewinnen.

IV. 1,25 g lysalbinsaures Natrium wurden in 40 ccm Wasser gelöst, 2,5 g Aetznatron und hierauf 5 g Platinchlorwasserstoffsäure, in je 20 ccm Wasser gelöst, hinzugefügt. Das Mengenverhältniss zwischen lysalbinsaurem Natrium und Platin war 1 : 2, sodass ein Präparat mit ca. 66 % Platin entstehen konnte. Die Reduktion mit Hydrazinhydrat, sowie die weitere Reinigung und Isolirung des Produkts in fester Form geschahen in der schon angegebenen Weise.

Ich erhielt die Substanz in Form schwarzer, lebhaft glänzender Lamellen, die sich noch nach mehr als halbjähriger Aufbewahrung spielend leicht in wenig kaltem Wasser zu einer im auffallenden Licht schwarzen, im durchfallenden Licht in dünner Schicht schwarzbraun gefärbten Flüssigkeit lösten. Durch einstündiges Erhitzen der festen Substanz auf 100° in vacuo wurde die Löslichkeit in Wasser nicht beeinflusst.

0,443 g Sbst: 0,2838 g Pt, 0,0432 g $Na_2SO_4$.

Gef.: Pt 64,06, Na 3,13.

Der etwas zu niedrig gefundene Platingehalt (theoretisch 66,6 %) erklärt sich aus dem Umstande, dass während der Dialyse eine geringe Menge lösliches Platinsalz in das Diffusat übergegangen, die Reduktion demnach nicht ganz quantitativ verlaufen war.

V. Dieses Produkt wurde wie das vorstehend beschriebene dargestellt. Auf 1 Teil lysalbinsaures Natrium kamen 6 Teil Platinchlorwasserstoffsäure (= 3 Teil Pt), sodass ein Präparat mit 75 % entstehen konnte. Die durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade und Eintrocknen der konzentrierten Lösung im Exsicator erhaltene Substanz zerfiel in spröde, schwarze, glänzende Körnchen, die sich noch nach halbjähriger Aufbewahrung in Wasser bis auf einen unbedeutenden Rückstand zu einer schwarzen Flüssigkeit lösten.

0,4577 g Sbst.: 0,3268 g Pt, 0,0479 g $Na_2SO_4$.

Gef.: Pt 71,4, Na 3,38.

Während der Diffusion hatte sich etwas unlösliches Platin abgeschieden, weshalb der Platingehalt des Präparates niedriger war, als dem angewandten Mengenverhältniss zwischen lysalbinsaurem Salz und Platinchlorwasserstoffsäure entspricht (75% Pt).

### Kolloidales Platin mit protalbinsaurem Natrium.

I. Zur Darstellung eines Präparats mit 50% Gehalt an kolloidalem Platin wurde in der schon angegebenen Weise 1 g protalbinsaures Natrium in alkalischer Lösung mit 2 g Platinchloridwasserstoffsäure versetzt und mit Hydrazinhydrat reduziert. Die durch Dialyse gegen Wasser gereinigte Reduktionsflüssigkeit zur Trockne gebracht, lieferte eine in schwarze, glänzende Lamellen zerfallende Masse, die sich leicht in Wasser mit den schon erwähnten Eigenschaften löste. Die Wasserlöslichkeit blieb bis jetzt, nach fast einjähriger Aufbewahrung, unverändert erhalten.

0,31 g Sbst.: 0,1351 g Pt, 0,0487 g $Na_2SO_4$.

Gef.: Pt 43,6, Na 5,1.

In Folge ungenügend langer Einwirkung des Hydrazinhydrats war ein geringer Teil der zugesetzten Platinverbindung der Reduktion entgangen und während der Dialyse wegdiffundiert.

Ein Teil des Präparats wurde in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt. Es schied sich kolloidales Platin, mit freier Protalbinsäure vermischt, aus. Die in Wasser unlösliche Fällung löste sich anfänglich vollständig in wenig Alkali, verlor jedoch nach dem Trocknen ihre Alkalilöslichkeit im Laufe einiger Monate fast ganz.

0,26 g Sbst.: 0,127 g Pt.

Gef.: Pt 48,86.

II. Bei Anwendung von protalbinsaurem Alkali gelingt die direkte Darstellung sehr hochprozentiger Produkte von kolloidalem Platin noch leichter als mit lysalbinsaurem Salz, da jenes eine noch ausgesprochenere „schützende" Wirkung als dieses besitzt. In der Absicht, ein Präparat mit ca. 80 % kolloidalem Platin darzustellen, kamen auf 0,5 g protalbinsaures Natrium 4 g Platinchlorwasserstoffsäure (= 2 g Pt) in Anwendung. Während der Dialyse der mit Hydrazinhydrat reduzierten Mischung schied sich eine minimale Menge unlösliches Platin in Form eines feinen, schwarzen Pulvers ab. Ich erhielt das Präparat in Gestalt schwarzer, glänzender Lamellen, die sich in kaltem Wasser äusserst langsam, dagegen auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Natronlauge in warmem Wasser rasch bis auf einen unbedeutenden Rückstand lösten. Nach halbjähriger Aufbewahrung konnte eine geringe Abnahme der Löslichkeit festgestellt werden.

0,9282 g Sbst.: 0,7254 g Pt, 0,0546 g $Na_2SO_4$.

Gef.: Pt 78,15, Na 1,95.

Die wässrige Lösung dieses Präparats von kolloidalem Platin erwies sich ebenfalls gegen Elektrolyte sehr beständig. Für die Versuche wurde eine 0,1 % Platinhydrosol enthaltende Lösung verwendet. Eine Probe davon behielt auch nach fünfmaligem Fällen mit Salzsäure und jedesmaligem Wiederlösen in Natronlauge ihren Hydrosolcharakter bei. Erst nach viertägigem Stehen der so behandelten Probe begann eine geringe Abscheidung des Platingels.

Als 1 Vol. der Platinlösung mit dem vierfachen Vol. 10 %iger Kochsalzlösung versetzt und zum Sieden erhitzt wurde, trat keine Veränderung ein. Beim Vermischen mit dem fünffachen Volumen gesättigter, wässriger Chlornatriumlösung blieb die kolloidale Platinlösung bei Zimmertemperatur ebenfalls unverändert. Erst als die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wurde, schied sich Platin

in Form schwarzer Flocken ab. 10% Natriumphosphatlösung (4 faches Vol.) rief weder in der Kälte, noch beim Aufkochen Fällung hervor; erst nach viertägigem Stehen war eine geringe Ausscheidung bemerkbar. 10%ige Chlorcalciumlösung (5 Vol.) bewirkte dagegen schon in der Kälte Fällung von unlöslichem Platin in Gestalt schwarzer, feiner Flocken.

## Kolloidales Palladium.

Während sich hochprozentige Präparate von kolloidalem Platin (s. o.) in Kombination sowohl mit lysalbinsaurem, als auch protalbinsaurem Natrium in fester, haltbarer Form gewinnen lassen, gelingt dies bei Palladium nur unter Anwendung des letzteren Salzes, während lysalbinsaures Natrium keine genügend schützende Wirkung auf das Palladiumhydrosol auszuüben vermag, sodass zwar Lösungen des Hydrosols in ziemlich konzentriertem Zustand herzustellen sind, die aber nach einiger Zeit den grössten Teil des Palladiums unlöslich abscheiden.

Als Reduktionsmittel diente in erster Linie das bei Platin angewandte Hydrazinhydrat; es ist aber auch möglich durch Einleiten von Wasserstoff feste, haltbare Palladiumhydrosole zu erhalten, wenn auch nicht bis zu gleich hoher Konzentration. Palladium besitzt nun ein grosses Absorptionsvermögen für Wasserstoff und ich habe anfangs geglaubt, durch Einleiten von Wasserstoff in die Palladiumchlorür und protalbinsaures Natron enthaltende Lösung zu kolloidalem Palladiumwasserstoff gekommen zu sein; doch waren die Versuche nach dieser Richtung hin resultatlos und auch durch Ueberleiten von Wasserstoff über das feste, feingepulverte Hydrosol war es nicht möglich, denselben zu addieren; es ist ja auch

bereits bekannt, dass kolloidale Metalle keine Legierungen bilden und nach neueren Untersuchungen ist Palladiumwasserstoff ja auch keine feste chemische Verbindung, sondern eine feste Lösung von Wasserstoff in Palladium.

## I. Kolloidales Palladium durch Reduktion mit Hydrazinhydrat.

### a) Kolloïdales Palladium mit lysalbinsaurem Natrium.

Versucht man unter den Versuchsbedingungen, nach welchen, wie oben beschrieben, Präparate von kolloidalem Platin mit lysalbinsaurem Natrium darstellbar sind, auch solche von kolloidalem Palladium zu erhalten, so scheiden sich schon auf Zusatz des Palladiumchlorürs zur alkalischen Lysalbinsäurelösung rotbraune Flocken einer noch nicht näher untersuchten palladiumhaltigen Substanz aus[1]). Die Ausscheidung des Körpers lässt sich jedoch vermeiden, wenn man mit verdünnten Lösungen arbeitet.

0,5 g lysalbinsaures Natrium wurden in 25 ccm Wasser gelöst, etwas mehr Natronlauge zugegeben, als zur Bindung des im zuzusetzenden Palladiumchlorürs enthaltenden Chlors nötig ist, und dann 1,6 Palladiumchlorides (= 1 g Pd), in 175 ccm Wasser gelöst, eingetragen.

Die Mischung färbte sich rotbraun und blieb klar. Hydrazinhydrat im Ueberschuss bewirkte Reduktion unter Gasentwicklung, wobei sich die Flüssigkeit tief schwarz färbte. Nach einstündigem Stehen wurde sie der Dialyse gegen Wasser unterworfen, bis im Diffusat kein Chlornatrium mehr nachweisbar war. Während der Dialyse hatte sich unlösliches, elementares Palladium in schwarzen

1) Fügt man Hydrazinhydrat hinzu, so tritt Reduktion ein. Die Flocken färben sich schwarz unter Bildung von elementarem Palladium, das aber nicht in kolloidale Lösung geht.

Flocken abgeschieden. Das Filtrat wurde vorsichtig eingeengt und schliesslich im luftverdünntem Raum über Schwefelsäure eingetrocknet.

Ich erhielt so eine graue, spröde, in Körnchen zerfallende Masse, die sich ohne Rückstand in Wasser löste. Die Lösung war im durchfallenden Lichte grünlichschwarz und klar, im auffallendem Lichte undurchsichtig schwarz. Einstündiges Erhitzen der Substanz auf 100° in vacuo änderte nichts an ihrer Löslichkeit.

0,4277 g Sbst.: 0,031 g Pd, 0,1012 g $Na_2SO_4$.
Gef.: Pd 7,24, Na 7,57.

Den angewandten Mengenverhältnissen entsprechend hätte ein Präparat mit ca. 66% Pd entstehen sollen. Der grösste Teil des ursprünglich kolloidal gelösten Palladiums war aber schon während der Dialyse in die unlösliche Modifikation übergegangen.

### b) Kolloidales Palladium mit protalbinsaurem Natrium.

Die Darstellung haltbarer Präparate von kolloidalem Palladium unter Anwendung von protalbinsaurem Alkali gelingt ebensoleicht wie die der analogen Platinprodukte.

Je nach den angewandten Mengenverhältnissen zwischen Alkalisalz und Palladiumchlorür lassen sich Präparate mit verschiedenen annähernd vorherbestimmbarem Gehalt an kolloidalem Palladium gewinnen.

I. Ich versuchte zuerst ein Präparat darzustellen, in welchem die Menge des protalbinsauren Salzes zu der des kolloidalem Palladiums wie 2 : 1 sich verhielt.

2 g protalbinsaures Natrium wurden in 50 ccm Wasser gelöst, Natronlauge in geringem Ueberschuss und dann 1,6 g Palladiumchlorür (= 1 g Pd), in 25 ccm Wasser gelöst, langsam zugegeben. Die entstandene, rotbraune Flüssigkeit blieb klar und wurde mit Hydrazinhydrat tropfenweise versetzt. Die Reduktion trat sofort

unter Aufschäumen ein. Sie vollzieht sich rascher und energischer als beim Platin. Nach dreistündigem Stehen wurde die schwarze Lösung zur Befreiung von überschüssiger Natronlauge, Hydrazinhydrat und Chlornatrium in den Dialysator gebracht und so lange gegen Wasser dialysiert, bis im Aussenwasser keine Reaktion auf Hydrazinhydrat und Kochsalz mehr auftrat. Palladium konnte im Diffusat nicht nachgewiesen werden; die Reduktion war daher quantitativ verlaufen.

Die so gereinigte Lösung wurde bei 60—70° eingeengt und zuletzt über Schwefelsäure in vacuo eingetrocknet. Es resultierten schwarze, glänzende Lamellen, die sich in Wasser ohne Rückstand lösten. Nach fast einjähriger Aufbewahrung hatte sich das Präparat nicht verändert. Die Lösung ist im auffallenden Licht undurchsichtig schwarz, im durchfallenden Licht erscheint sie in dünner Schicht klar, schwarzbraun mit grünlichem Schimmer. Die Ausbeute betrug 2,9 g.

Die Analyse dieses und der übrigen Palladium und Natrium erhaltenden Präparate wurde analog der Analyse der entsprechenden Platinpräparate (S. 127) ausgeführt. Die Präparate wurden bei 100° in vacuo getrocknet.

0,7594 g Sbst.: 0,2488 g Pd, 0,1189 g $Na_2SO_4$.

Gef.: Pd 32,76, Na 5,01.

Nach dem angewandten Mengenverhältnis (2 : 1) war ein 33 % Palladium enthaltendes Produkt zu erwarten. In der Tat besass das Präparat fast genau diese Zusammensetzung.

Ein Teil der Substanz wurde in Wasser gelöst und so lange Essigsäure zugegeben, als noch ein flockiger, schwarzer Niederschlag entstand. Die Fällung war unlöslich in Wasser, löste sich aber sofort auf Zusatz von ätzendem oder kohlensaurem Alkali. In trocknem Zustande stellte das Produkt schwarze, glänzende Körner

dar, die aus dem festen Hydrosol des Palladiums und freier Protalbinsäure bestanden.

0,5596 g Sbst.: 0,223 g Pd.

Gef.: Pd 39,85.

Durch die Fällung war somit eine Anreicherung an Palladium eingetreten.

Nach fast einjähriger Aufbewahrung war das Produkt in verdünnter Natronlauge und Ammoniak in der Wärme noch rasch und vollständig mit den oben angegebenen Eigenschaften löslich geblieben. Es zeigt somit dasselbe Verhalten wie die analog dargestellten kolloidalen Gold- und Silber-Präparate, während die vorstehend beschriebenen Präparate von kolloidalem Platin mit freier Protalbin- und Lysalbin-Säure ihre Alkalilöslichkeit nach verhältnissmässig kurzer Zeit einbüssen.

II. In der vorstehend angegebenen Weise wurden protalbinsaures Natrium und Palladiumchlorür im Verhältniss von 1 T. Alkalisalz: 1 T. Palladium (= 1,6 T. $PdCl_2$) mit Hydrazinhydrat reduziert. Das Alkalisalz wurde in der fünfzigfachen, das Palladiumsalz in der fünfundzwanzigfachen Menge Wasser (auf Pd bezogen) gelöst. Sind die Lösungen konzentrierter, so scheidet sich leicht die schon erwähnte rotbraune, flockige Substanz beim Vermischen ab.

Das Präparat wurde in spröden, schwarzen, glänzenden Lamellen erhalten, die sich leicht und vollständig in kaltem Wasser lösten. Nach $^3/_4$-jähriger Aufbewahrung löste sich die Substanz in kaltem Wasser langsam, bei schwachem Erwärmen rasch und vollständig.

0,612 g Sbst : 0,2741 g Pd, 0,0908 g $Na_2SO_4$.

Gef.: Pd 44,78, Na 4,81.

Der gefundene Gehalt an Palladium ist etwas niedriger, als nach den angewandten Mengenverhältnissen zu erwarten gewesen wäre (50%). Der Verlust an

Palladiumhydrosol war während der Dialyse in Folge Abscheidung einer geringen Menge unlöslichen Palladiums eingetreten.

Aus der wässrigen Lösung des Präparats II lässt sich, wie bei Präparat I schon angegeben, das feste Hydrosol des Palladiums, mit freier Protalbinsäure vereinigt, ebenfalls durch Essigsäure in Gestalt schwarzer, in Wasser unlöslicher Flocken ausfällen, die sich feucht in ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen und diese Eigenschaft auch in trocknem Zustande, in welchem die Substanz schwarze, glänzende, spröde Körner bildet, nicht verlieren. Nach $^3/_4$-jährigem Stehen war das Produkt in verdünnter Natronlauge und Ammoniak noch völlständig löslich.

0,476 g Sbst.: 0,2381 g Pd.

Gef.: Pd 50,02.

Die folgenden Präparate wurden in der Weise dargestellt, dass auf 1 Teil protalbinsaures Natrium 2, 3 und 4 Teile Palladium in Form des in Wasser gelösten Palladiumchlorürs in Anwendung kamen und so Produkte mit 66,7, 75 und 80% Palladiumhydrosol entstehen konnten.

Für die Darstellung dieser hochprozentigen Kolloide erwies es sich vorteilhaft, das protalbinsaure Salz in der 75 fachen Menge und das Palladiumchlorürs in der 25 fachen Menge Wasser zu lösen. Wie aus den Analysen hervorgeht, lässt sich ein geringer Verlust an Palladium, das sich während der Dialyse in Form eines feinen, schwarzen Pulvers unlöslich abscheidet, nicht vermeiden. In den Diffusaten war Palladium nie nachzuweisen.

III. Auf 1 Teil protalbinsaures Natrium wurden 3,3 Teile $PdCl_2$ (= 2 g Pd) angewendet. Das Präparat besass die schon erwähnten Eigenschaften. Es löste sich langsam, aber vollständig in kaltem Wasser, rasch bei schwachem Erwärmen zu einer schwarzen Flüssigkeit.

Auch die für die Analyse bei 100° in vacuo getrocknete Substanz hatte ihre Wasserlöslichkeit noch nach mehr als halbjähriger Aufbewahrung vollständig bewahrt.

0,71 g Sbst.: 0,426 g Pd, 0,132 g $Na_2SO_4$.

Gef.: Pd 60,01, Na 5,03.

IV. 1 Teil protalbinsaures Natrium und 5 Teile $PdCl_2$ (= 3 Teile Pd) wurden in verdünnter, alkalischer Lösung mit Hydrazinhydrat behandelt.

Schwarze, glänzende Körner, die sich noch nach einem halben Jahre leicht und ohne Rückstand in Wasser lösten.

0,6134 g Sbst.: 0,4094 g Pd, 0,0566 g $Na_2SO_4$.

Gef.: Pd 66,74, Na 2,96.

V. 1 Teil protalbinsaures Natrium und 6,5 g $PdCl_2$ (= 4 Teile Pd), in alkalischer Lösung mit Hydrazinhydrat reduziert, lieferten schwarze, spröde, lebhaft glänzende Körner und Blättchen, die sich langsam in kaltem, rasch in warmen Wasser bis auf einen minimalen Rest zu einer tief schwarzen Flüssigkeit lösten. Nach einem halben Jahre war die Substanz nur mehr zum Teil in Wasser löslich.

0,491 g Sbst.: 0,373 g Pd, 0,065 g $Na_2SO_4$.

Gef.: Pd 76,13, Na 4,29.

Wie das Hydrosol des Platins (s. o.) zeigen auch die kolloidalen Palladiumlösungen unter dem Einfluss des protalbinsauren Alkalis gegen Säuren, Basen und Neutralsalze grosse Beständigkeit. Für die Versuche wurde eine 0,1 % Lösung des Präparates Nr. V verwendet. Eine Probe dieser Lösung wurde 5 Mal mit Salzsäure gefällt und jedesmal wieder in Natronlauge gelöst, ohne dass Gelbildung eintrat. Erst nach viertägigem Stehen hatte sich etwas Palladium abgeschieden, die Lösung war aber immer noch tiefschwarz gefärbt.

1 Volumen der ursprünglichen Lösung, mit 4 Vol. 10 % Kochsalzlösung versetzt, blieb bei Zimmertemperatur und beim Aufkochen unverändert. Als die Lösung mit

dem 5fachen Volumen gesättigter Kochsalzlösung vermischt wurde, trat ebenfalls in der Kälte keine Veränderung ein: erst beim Kochen trübte sich die Flüssigkeit, und es erfolgte die Abscheidung des Palladiumgels in Gestalt schwarzer Flocken.

10%ige Natriumphosphatlösung (5 Vol.) bewirkte weder in der Kälte, noch beim Aufkochen eine Veränderung der Palladiumlösung (1 Vol.). Nach 4 Tagen hatte sich ein geringer Niederschlag gebildet. 10%ige Chlorcalciumlösung ruft dagegen schon bei Zimmertemperatur nach Zusatz des 3 fachen Volumens zu 1 Volumen der Palladiumlösung den erwähnten schwarzen Niederschlag hervor. Schliesslich sei bemerkt, dass die vorstehend beschriebenen Präparate beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure einen schweren, schwarzen Niederschlag von unlöslichem, elementarem Palladium absetzen, während die überstehende Lösung farblos wird. Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass die Präparate elementares Palladium in kolloidaler Form und nicht etwa ein niederes Oxyd desselben enthalten.

## II. Kolloidales Palladium mit Wasserstoff dargestellt durch Reduktion mit protalbinsaurem Natrium.

1) 1,5 g protalbinsaures Natrium wurde in 50 ccm Wasser gelöst und etwas mehr Natronlauge zugegeben als zur Bindung des sämtlichen in dem zuzusetzenden Palladiumchlorür enthaltenden Chlors notwendig ist. Zu der alkalischen Flüssigkeit fügt man dann 2,5 g Palladiumchlorür (= 1,5 Pd) in 25 ccm Wasser gelöst hinzu. In die klare, dunkelrotbraun gefärbte Lösung leitet man nun ein bis zwei Stunden bei einer Temperatur von 50—60° Wasserstoff. Nach bereits 10—15 Minuten langem Einleiten färbt sich die Lösung dunkler und nach einstündigem Einleiten ist die Farbe gleich den

mit Hydrazinhydrat dargestellten Hydrosolen. Eine Abscheidung von unlöslichem Palladium fand nicht statt, jedoch ist es notwendig, die Kolben bis an den Kolbenhals zu füllen, da die durch die eintretenden Gasblasen an die freie Wandung des etwa nur halbgefüllten Kolbens verspritzten Flüssigkeitsteilchen rasch trocknen und dann einen unlöslichen Palladiumspiegel bilden. Die schwarzbraun, im auffallendem Licht undurchsichtige Flüssigkeit wurde der Dialyse gegen Wasser unterworfen. Ins Diffusat ging kein Palladium. Der filtrierte Dialysatorinhalt wurde vorsichtig auf dem Wasserbade konzentriert und schliesslich im evakuiertem Exicator zur Trockne gebracht.

Das Präparat stellte schwarze, stark glänzende Blättchen dar, die sich leicht in Wasser lösten. Hinsichtlich seiner sonstigen Eigenschaften in Bezug auf Farbe, Löslichkeit und Verhalten gegen Elektrolyten gleicht dieses Präparat denen mit Hydrazinhydrat gewonnen oben beschriebenen.

Ausbeute 2,89.

Sbst.: 0,474 g. Pd 0,2235, $Na_2SO_4$ 0,074 %.

Gef.: 47,15. Na 5,0.

2) Um zu einem palladiumreicheren Präparat zu kommen, wurde Palladium und protalbinsaures Natrium im Verhältnis 2 : 1 angewandt.

1 g protalbinsaures Natrium wurde in 150 ccm Wasser gelöst, 3 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser und 3,34 g Palladiumchlorür (= 2 g Pd) in 150 ccm Wasser gelöst zugegeben. In die dunkelrotbraune Lösung wurde Wasserstoff unter oben beschriebenen Bedingungen eingeleitet. Die Farbe der Lösung ging bald in Schwarz über; nach etwa einstündigem Einleiten aber hatte sich ein Teil des Palladiums unlöslich abgeschieden. Die filtrierte Lösung wurde dialysiert und so vom überschüssigen Chlornatrium befreit. Ins Diffusat ging kein

Palladium, die Reduktion scheint also nach einstündigem Einleiten bereits vollständig zu sein. Die dialysierte Lösung wurde dann in der bereits angegebenen Weise zur Trockne gebracht. Ausbeute 2,14.

Das feste Produkt war in heissem Wasser vollständig und ohne Rückstand löslich und besass sonst dieselben Eigenschaften wie Präparat I.

Sbst.: 0,419 g, Pd 0,231 g, $Na_2SO_4$ 0,093 g.
Gef.: Pd 55,13, Na 7,18.

3) Da es durch Aenderungen der Konzentrationsbedingungen nicht möglich war, entsprechend höher prozentige Präparate zu erhalten, wurde versucht, durch Ausfällen mit Essigsäure und Wiederauflösen des abfiltrierten Niederschlags in Natronlauge die organische Substanz teilweise zu entfernen.

Zu dem Zweck wurden 0,25 protalbinsaures Natrium in 50 ccm Wasser gelöst, Natronlauge im Ueberschuss und 0,4 Palladiumchlorür (= 0,25 Pd) zugegeben. Die durch Wasserstoff reduzierte und durch Dialyse vom Chlornatrium befreite Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt und durch einige Tropfen Essigsäure gefällt. Nach dem Absetzen wurde von der überstehenden fast wasserklaren Flüssigkeit abfiltriert und mit wenig Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag löste sich vollständig in verdünnter Natronlauge. Nachdem die kolloidale Lösung von überschüssiger Natronlauge durch Dialyse befreit war, wurde sie im evakuierten Exicator über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Es resultierten schwarze, glänzende Lamellen, die in heissem Wasser sich vollständig lösten und hinsichtlich Farbe der Lösung und Verhalten gegen Elektrolyte den bisher beschriebenen Präparaten ähnlich waren.

Sbst.: 0,38 g. Gef.: Pd. 0,208 g, $Na_2SO_4$ 0,0623 g.
Gef.: Pd. 52,65. Na = 5,1.

## Kolloidales Iridium.

Wie bereits in den einleitenden Worten erwähnt, versuchten Lottemoser und Bredig (s. o.) das Hydrosol des Iridiums darzustellen; ersterer durch Erhitzen sehr verdünnter Iridiumlösungen mit Formaldehyd bei Gegenwart geringer Mengen von Alkali, letzterer durch elektrolytische Zerstäubung von Iridiumdraht unter Wasser.

Beiden ist es zwar gelungen, sehr verdünnte schwarzbraun gefärbte Hydrosole zu erhalten, dieselben waren aber äusserst empfindlich.

Das von Lottermoser erhaltene ging bereits während des Erhitzens zum grössten Teil in Gel über, während das von Bredig nach zweitägigem Stehen, trotzdem es nur 7 mg Iridium in 100 ccm Wasser enthielt, koagulierte.

Ich habe nun zuerst versucht, in der bei Platin und Palladium angegebenen Weise kolloidale Lösungen von Iridium mittels Hydrazinhydrat zu erhalten, kam aber hiebei zu keinem befriedigendem Resultat.

Lässt man in der Kälte auf die Lösung von Natronlauge, protalbinsaurem Natron und Iridiumchlorid Hydrazinhydrat einwirken, so findet überhaupt keine Reaktion statt. Auch bei einer Temperatur von 60—80° — noch höhere Temperatur führt zur Gelbildung — ist die Reduktion nur eine unvollständige und bleibt zum Teil bei Sesquioxyd stehen, das dann seinerseits wieder in das Dioxyd übergeht.

Auf diese Weise wenigstens kann ich mir nur erklären, weshalb die reduzierte Iridiumlösung im Dialysator bereits nach einstündigem Stehen ihre Farbe änderte, das Aussenwasser tiefblau gefärbt war und diese nicht unbeträchtliche Menge Iridium durch Schwefelwassenstoff abscheidbar enthielt.

Zur Orientierung, ob es möglich ist, mittels Hydrazinhydrat $IrCl_4$ in alkalischer Lösung zu reduzieren, liess ich auf eine alkalische Iridiumchlorid-Lösung Hydrazinhydrat einwirken und fand je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Reaktionsprodukte:

Bei einem ersten Versuch, wo ich Hydrazinhydrat unter ähnlichen Bedingungen auf Iridiumchlorid wie die das lysalbinsaure Natrium enthaltende Iridiumchloridlösung einwirken liess, also schwach alkalisch, bei einer Temperatur von 60—80°, erhielt ich ein Präparat, das durch Wasserstoff bereits in der Kälte unter Erglühen und dadurch bedingter Knallgasexplosion reduziert wurde; eine Eigenschaft, die nach Graham[1]) dem Iridiumsequioxyd zukommt.

Bei einem grossen Ueberschuss von Hydrazinhydrat und Erhitzen bis zum Kochen ist es wohl möglich, die Reduktion, wenn auch nicht bis zum elementaren Iridium, so doch bis zu einem sauerstoffarmen Endprodukt mit einem Sauerstoffgehalt von 1,8 % zu führen, allein für die Anwendung derartiger Bedingungen, also langes Kochen etc., ist die schützende Wirkung der beiden Eiweissspaltungsprodukte nicht gross genug, um das Iridium in Lösung zu halten. Mit Hilfe von Hydrazinhydrat war es also nicht möglich, zu elementaren kolloidalen Iridiumpräparaten zu gelangen, die auch nur einigermassen einen dem angewandten Iridium entsprechenden Ir-Gehalt besassen.

Die leichte Reduzierbarkeit der trocknen Iridiumsauerstoffverbindungen durch gasförmigen Wasserstoff, die bereits in der Kälte vor sich geht, liess es nicht unmöglich erscheinen, durch Einleiten von gasförmigen Wasserstoff in die kolloidale Iridiumhydroxydlösung zu elemen-

1) Graham anorg. Chemie 4 b, 1290.

tarem Iridiumhydrosol zu gelangen. Zwar ist es nicht gelungen, durch Einleiten von Wasserstoff in die auf 60—80° erhitzte Iridiumlösung direkt zu einem absolut sauerstofffreien Endprodukt zu gelangen; immerhin unterscheiden sich aber die auf solche Weise erhaltenen Präparate vorteilhaft von denen mit Hydrazinhydrat gewonnenen.

Die Sauerstoffmenge ist eine geringe; eine Farbenänderung war weder am festen noch flüssigen Hydrosol zu bemerken, ins Diffusat ging bei den mit protalbinsaurem Na gewonnenen Präparaten überhaupt kein Iridium, die Menge des dialysierten Iridium bei den mit lysalbinsaurem Natrium hergestellten Hydrosolen war nur gering.

Lässt man nun aber auf ein derart erhaltenes Gemenge von elementarem Iridium und Iridiumoxyden in fester, fein gepulverter Form bei einer Temperatur von 40—50° gasförmigem Wasserstoff circa 20 Minuten einwirken, so gelangt man zu fast sauerstofffreien Präparaten, die sich noch leicht und ohne Rückstand lösen, demnach ihren Hydrosolcharakter unverändert bewahrt haben.

Ausser dieser nicht ganz einfachen Methode gelingt es auch mit Hilfe von Natriumamalgam leicht lösliche und haltbare Iridiumhydrosole zu erhalten, die hinsichtlich Farbe, Löslichkeit, Verhalten gegen Elektrolyte mit denen durch Wasserstoff gewonnenen identisch sind.

Das im Vorstehenden Erwähnte stützt sich auf folgende experimentelle Versuche:

### I. Reduktion von Iridiumchlorid in alkalischer Lösung mittels Hydrazinhydrat.

3 g Iridiumchlorid wurden in 60 ccm Wasser gelöst, mit 5 Tropfen einer 25% Natriumhydroxydlösung alkalisch gemacht und Hydrazinhydrat zugegeben. In der Kälte wirkte Hydrazinhydrat nur langsam ein; die

tiefrote Farbe der Lösung ging in ein schmutzig grüngelb über. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad wird die Reduktion lebhafter, starke Gasentwicklung und langsame Abscheidung eines äusserst fein verteilten Niederschlages machen sich bemerkbar. Nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde unter weiterer Zugabe von Hydrazinhydrat die Mischung noch über freier Flamme zum lebhaften Sieden erhitzt, und nach dem Erkalten und Absetzen filtriert. Das Filtrat war stark rot gefärbt und enthielt noch wesentliche durch Schwefelwasserstoff fällbare Mengen an Iridium.

Der Filterinhalt wurde bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und der nach $1^1/_2$ tägigem Auswaschen vermutlich chlorfreie Niederschlag im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das so erhaltene Präparat war ein schwarzes schweres Pulver, das in Salpetersäure 1 + 1 zum Teil löslich war mit tiefblauer Farbe, konzentrierte Salzsäure wurde beim Kochen grün gefärbt.

Es stellte nach der Analyse ein Gemenge von 71,35 % metallischem Iridium, 1,8 % Sauerstoff, 7,81 % Salmiak und 18,54 % äusserst festgehaltenen Wassers dar. Die Gesamtausbeute betrug 1,6 g.

Analyse:

Der Ausführung der Analyse traten anfangs Schwierigkeiten entgegen und so manches nach tagelangem Auswaschen gewonnene reine Präparat ging bei dem Versuch es zu analysieren, zu Grunde.

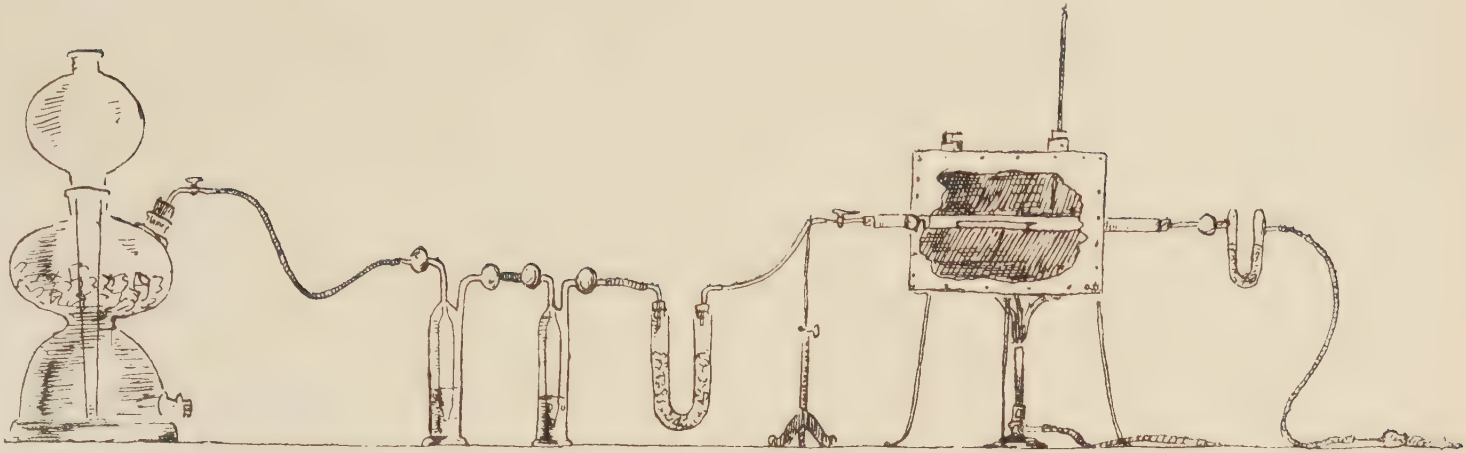
Da ich die Menge des abgegebenen Sauerstoff einerseits an dem Gewichtsverlust der Substanz bei Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre bestimmen und andererseits zur Kontrolle aus dem im Chlorcalciumrohr aufgefangenen Wasser berechnen wollte, musste die zu analysierende Substanz absolut wasserfrei sein. Nun habe ich aber gefunden und von Lothar Wöhler ist es auch

in seiner interessanten Arbeit über „die Oxydierbarkeit des Platins“ [1]) bestättigt worden, dass derartig feinverteilte Metalle der Platingruppe mit ausserordentlicher Zähigkeit Wasser festhalten; und ich habe mich überzeugt, dass es durch stundenlanges Erhitzen dieser Substanz in einem von siedenden Wasserdämpfen umspülten evakuierten Kühler nicht möglich ist, alles Wasser zu entfernen: erst nach einstündigem Erhitzen auf 260° war bei einem weitern Erhitzen bis zur Rotglut keine Wasserabgabe mehr bemerkbar. Daraufhin versuchte ich in der Weise zum Ziele zu gelangen, dass ich die gewogene Substanz im Schiffchen im Verbrennungsofen unter Einleiten von Kohlensäure solange erhitzte, bis sich am Ende der Röhre kein Wasser mehr zeigte. Doch auch dieser Versuch führte zu keinem Resultate, denn bei einer bestimmten Temperatur geschah dann die Wasserabspaltung so momentan, dass dadurch die Substanz durch das ganze Rohr bis ins Chlorcalciumrohr zerstreut wurde und dann natürlich eine quantitative Bestimmung illusorisch war.

Nach weiteren vergeblichen Versuchen gelang die Analyse auf folgende Weise:

Durch einen Trockenschrank mit je einer Bohrung auf beiden Seiten steckte ich eine etwa 1 m lange Verbrennungsröhre, dessen eine Oeffnung ein durchbohrter Gummikorken mit einem Glashahn, der seinerseits wieder mit Waschflaschen und einem Kipp'schen Apparat verbunden war, schloss, während die andere Oeffnung das Chlorcalciumrohr trug. Die Substanz selbst befand sich im Porzellanschiffchen in der Mitte der Röhre innerhalb des Trockenschrankes. Durch den ganzen Apparat ging ein mässiger gut getrockneter Kohlensäurestrom. Nachdem durch diesen alle Luft verdrängt war, wurde anfangs gelinde, dann bis 260° erhitzt und diese Tempe-

1) Ber. d. chem. Gesell. S. 3481 [1903].



ratur 2 Stunden lang beibehalten; hierauf das Erhitzen unterbrochen und nach dem völligen Erkalten aus dem Gewichtsverlust des Schiffchens und der Gewichtszunahme im Chlorcalciumrohr die Wasser- und Sauerstoffmenge bestimmt.

Die Sauerstoffbestimmung wurde in ganz ähnlicher Weise ausgeführt, nur dass an Stelle des Kohlensäureapparates ein Wasserstoffapparat vorgeschaltet wurde.

1) Wasserbestimmung durch Erhitzen der Substanz im Kohlensäurestrom auf 260°.

| | |
|---|---|
| Schiffchen plus Substanz | 3,9265 g |
| „ ohne „ | 3,3593 g |
| Angewandte Substanz: | 0,5672 g |
| Schiffchen vor dem Erhitzen | 3,9265 g |
| „ nach „ „ | 3,777 g |
| Abgegebenes Wasser plus Salmiak: | 0,1495 g |
| Chlorcalciumrohr nach dem Erhitzen | 33,134 g |
| „ vor „ „ | 33,0288 g |
| Aufgenommene Wassermenge = | 0,1052 g |

Abgegebenes Wasser plus Salmiak im Schiffchen 0,1495 g
Aufgenommenes Wasser im Chlorcalciumrohr 0,1052 g

Durch Auswaschen nicht entfernbarer Salmik = 0,0443 g
% Abgegebenes Wasser = 18,54.
% Abgegebener Salmiak = 7,81.

2) Sauerstoffbestimmung durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 260°.

| | |
|---|---|
| Schiffchen vor der Reduktion | 3,777 g |
| „ nach „ „ | 3,764 g |
| Abgegebener Sauerstoff plus Salmiak | 0,013 g |
| Chlorcalciumrohr nach der Reduktion | 33,146 g |
| „ vor „ „ | 33,134 g |
| Aufgenommene Wassermenge = | 0,012 g |

0,012 g $H_2O$ = 0,0106 g O.

% Sauerstoff = 1,8 %.

3) Beigemengter durch Auswaschen nicht zu entfernender Salmiak:

| | |
|---|---|
| Substanz-Verlust im Schiffchen = | 0,013 g |
| Sauerstoffabgabe aus dem Wasser im $CaCl_2$ Rohr berechnet | 0,0106 g |
| Bei der Reduktion abgegebener Salmiak | 0,0024 g |

% Salmiak des beim Erhitzen im Kohlensäurestrom abgegebenen Salmiaks plus dem bei der Reduktion abgegebenen = 7,81 %.

4) Iridium-Bestimmung:

| | |
|---|---|
| Schiffchen nach der Reduktion = | 3,764 g |
| „ leer | 3,3593 g |
| Iridiummetall = | 0,4047 g |

% Iridium = 71,35.

5) Zusammenstellung in Prozenten:

| | |
|---|---|
| Gehalt an Iridium = | 71,35 % |
| „ „ Sauerrtoff = | 1,8 % |
| „ „ Wasser = | 18,54 % |
| „ „ Salmihk = | 7,81 % |
| Gesamtgehalt an Ir, O, $H_2O$, $NH_4Cl$ = | 99,5 % |

Daran anschliessend seien die Versuche mit Hilfe von Hydrazinhydrat zu kolloidalem Iridium zu gelangen, erwähnt:

Mit lysalbinsaurem Natron war es überhaupt nicht möglich, zum Hydrosol zu gelangen. In der Kälte wirkte Hydrazinhydrat nicht ein und beim Steigern der Temperatur auf 80° fiel der grösste Teil des Iridiums aus.

Besser ging es mit der stärker schätzenden Protalbinsäure:

0,5 g protalbinsaures Natron wurden in 30 ccm Wasser gelöst, Natronlauge im geringen Ueberschuss und

0,87 g $IrCl_4$ (= 0,5 Ir), in wenig Wasser gelöst, zugegeben.

In die so erhaltene grün gefärbte Lösung wurde überschüssiges Hydrazinhydrat gegeben und auf dem Wasserbade eine Viertelstunde lang erhitzt. Die grüne Farbe ging allmählich in Braun über. Als nach einviertelstündigem Erhitzen die Lösung bereits abzuscheiden begann, unterbrach ich das Erhitzen, filtrierte ab und dialysierte. Während der Dialyse ging nun die braune Farbe des Hydrosols allmählich in Violett über, das Aussenwasser färbte sich tiefblau und enthielt beträchtliche Mengen Iridium. [Ich hätte nach der angewandten Iridiummenge ein 50 % Präparat erwartet, die Analyse ergab nur einen Ir-Gehalt von 21,11 %.] Nachdem das Aussenwasser vollkommen chlorfrei war, wurde die dialysierte Lösung durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade, schliesslich im evakuierten Exicator, zur Trockne gebracht.

Es resultierten so spröde, schwarze, stark glänzende Lamellen, die sich in kaltem Wasser lösten. Nach 14tägiger Aufbewahrung färbte sich das Präparat infolge Oxydation durch Luftsauerstoff blau.

Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° in vacuo getrocknet, verkohlt, der kohlige Rückstand mit Wasser extrahiert und im wässerigen Auszug das Natrium als Natriumsulfat bestimmt. Der kohlige Rückstand wurde verascht und das Iridium nach dem Glühen im Wasserstoffstrom als Metall bestimmt.

0,612 g Sbst. 0,1292 g Ir. 0,0678 g $Na_2SO_4$.
Gef. Ir = 21,11 % Na 7,78 %.

### Kolloidales Iridium durch Natriumamalgam mit lysalbinsaurem Natrium.

1) 1 g lysalbinsaures Natrium wurde in 30 ccm Wasser gelöst, Natronlauge in geringem Ueberschuss und 0,87 $IrCl_4$ (= 0,5 g Ir) in wenig Wasser gelöst, zuge-

geben. In die so erhaltene, grüne Flüssigkeit wurde 2,5-prozentiges Natriumamalgam in kleinen Anteilen eingetragen. Die Reaktion ging rasch und lebhaft vor sich, wobei sich die Flüssigkeit erst braun, dann tiefschwarz färbte. Nachdem alles Amalgam, das in erheblichem Ueberschuss angewandt wurde, zersetzt war, goss ich vom Quecksilber ab, auf dem sich eine geringe Quantität eines feinen, schwarzen Pulvers von elementarem Iridium abgesetzt hatte. Das Quecksilber hinterliess nach dem Auflösen in Salpetersäure keinen Rückstand. Die Bildung von Iridiumamalgam hatte somit nicht stattgefunden, was auch nicht erwartet wurde, da bekanntlich kolloidale Metalle, wie z. B. Silber und Gold von Quecksilber nicht aufgenommen werden. Die kolloidale Flüssigkeit wurde nach dem Entfernen des Quecksilbers mittels Dialyse gegen Wasser von Natronlauge und Chlornatrium befreit. Obwohl die Diffusate farblos waren, enthielten doch die beiden ersten gelöstes Iridium. Es war somit ein Teil desselben trotz des im Ueberschuss angewandten Natriumamalgams der Reduktion entgangen. Die dialysierte Lösung wurde durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade, schliesslich im evakuierten Exicator zur Trockne gebracht. Es resultierten so spröde, schwarze, stark glänzende Körnchen und Lamellen, die sich leicht und ohne Rückstand in kaltem, noch rascher in warmen Wasser lösten. Die Lösung erschien im auffallendem Licht schwarz und undurchsichtig, im durchfallendem Licht klar und schwarzbraun.

0,6128 g Subst. 0,1146 g Ir 0,0678 g $Na_2SO_4$

Gef. Ir 18,7 %. Na 3,57 %.

Auch das durch lysalbinsaures Alkali geschützte kolloidale Iridium zeigte grosse Beständigkeit gegen Elektrolyte. Die 0,1 prozentige kolloidale Lösung konnte 5 mal mit Salzäure gefällt und durch Natronlauge wieder gelöst werden, ohne dass Koagulation eintrat. In dieser

reichlich Chlornatrium und freie Natronlauge enthaltenden Flüssigkeit, die sich während der abwechselnden Säure und Alkalizusatzes auch stark erwärmt hatte, war nach 3tägigem Stehen noch keine Ausscheidung von unlöslichem Iridum bemerkbar. Eine mit dem 5-fachen Volumen, 10-prozentiger Kochsalzlösung vermischte Probe blieb kalt und bei kurzem Stehen unverändert. Gesättigte Kochsalzlösung (5 Vol. : 1 Vol. der Ir-Lösung) brachte erst beim Kochen Fällung hervor. 10-prozentige Natriumphosphatlösung verhielt sich wie die 10-prozentige Chlornatriumlösung. Auch bei Zugabe des 5-fachen Volumens 10-prozentiger Chlorcalciumlösung wurde die Iridiumlösung bei Zimmertemperatur nicht beeinflusst, dagegen entstand in der siedenden Flüssigkeit ein schwarzer flockiger Niederschlag, der alles Iridium in unlöslicher Form enthielt.

2) Um zu einem iridiumreicheren Präparat zu kommen, wandte ich lysalbinsaures Natrium und Iridium im Verhältnis 1 : 1 an.

0,5 g lysalbinsaures Natrium wurden in 30 ccm Wasser gelöst, 2 ccm einer 25-prozentigen Natronlauge und 0,9 g Iridiumchlorid, in 25 ccm Wasser gelöst, zugegeben. Die mit Natriumamalgam reduzierte Flüssigkeit wurde, nachdem sie vom grössten Teil des gebildeten Kochsalzes und überschüssiger Natronlauge mittels Dialyse befreit war, mit Essigsäure gefällt und der schwarze Niederschlag, der aus dem Hydrosol des Iridiums und freier Lysalbinsäure bestand, wieder in wenig Natronlauge gelöst und gegen Wasser dialysiert. Wie bei der Darstellung des Präparates I konnte auch hier im ersten Diffusat etwas Iridium nachgewiesen werden. Ferner fand sich Iridium gelöst im Filtrat von der durch Essigsäure erzeugten Fällung in nicht unbeträchtlicher Menge, ein Beweis dafür, dass die Reduktion mit Natriumamalgam abermals keine vollständige war.

Das feste Produkt besass dieselben Eigenschaften wie Präparat I.

0,2955 g Sbst. 0,1191 g Ir 0,0584 g $Na_2CO_4$.

Gef. Ir 40,30 % Na 6,09 %.

### Kolloidales Iridium durch Reduktion mit gasförmigen Wasserstoff.

Es wurde zunächst versucht, ob es möglich ist, elementares Iridium aus $IrCl_4$ durch Wasserstoff abzuscheiden.

Zu dem Zweck wurde in eine 1,5-prozentige wässerige Iridiumchloridlösung unter Erhitzen zum Sieden Wasserstoff eingeleitet.

Die Farbe der Lösung wird allmählich dunkler und nach und nach scheidet sich ein schwarzes Pulver ab. Nach etwa einstündigem Einleiten wurde filtriert, der Niederschlag im evakuierten Exicator getrocknet und nach der bereits angegebenen Weise analysiert.

Analyse:

| | |
|---|---|
| Schiffchen mit Subst. | 4,339 g |
| Schiffchen leer | 3,837 g |
| Angewandte Subst. | 0,502 g. |

I. Wasserbestimmung durch Erhitzen der Substanz im $CO_2$ Strom auf 260°.

| | |
|---|---|
| Schiffchen vor dem Erhitzen | 4,339 g |
| „ nach „ „ | 4,294 g |
| Abgegebene Wassermenge | 0,045 g. |
| Chlorcalciumrohr nach dem Erhitzen | 33,2916 g |
| „ vor „ „ | 33,2445 g |
| Aufgenommene Wassermenge: | 0,0471 g. |

Die Berechnung geschah nach dem Gewichtsverlust im Schiffchen.

Sbst.: 0,502 g $H_2O$ 0,045 g.

% $H_2O$ = 8,9 %.

II. Sauerstoffbestimmung durch Reduktion mit Wasserstoff bei 260°.

Beim Erhitzen sublimierte eine weisse Substanz in ähnlicher Weise wie bei dem mit Hydrazinhydrat gewonnenen Präparat. Sie löste sich in Wasser, gab mit Silbernitrat Chlorsilber und entwickelte mit Calciumhydroxyd Ammoniak. Sie wurde infolgedessen als Salmiak erkannt.

| | |
|---|---|
| Schiffchen vor der Reduktion | 4,294 g |
| Schiffchen nach „ „ | 4,244 g |
| Abgegebene Wasser plus Salmiakmenge | 0,050 g. |
| Chlorcalciumrohr nach der Reduktion | 33,345 g |
| „ vor „ „ | 33,3216 g |
| Aufgenommene Wassermenge | 0,0234 g. |

Daraus Sauerstoffmenge in Prozenten:

0,0234 $H_2O$ entsprechen 0,0207 O

Sbst.: 0,502 g, Gef.: O 0,0207 g.

$^0/_0$ O = 4,1.

Berechnung des sublimierten Salmiaks:

| | |
|---|---|
| Wasser plus Salmiak durch d. Gewichtsverlust im Schiffchen | 0,05 g |
| Sauerstoff aus dem Wasser im $CaCl_2$Rohr = | 0,027 g |
| Salmiakmenge = | 0,023 g. |

Daraus: = 4,3 $^0/_0$ $NH_4Cl$.

Berechnung des Iridiummetalls:

| | |
|---|---|
| Schiffchen nach der Reduktion | 4,244 g |
| Schiffchen leer | 3,837 g |
| Ir = | 0,407 g. |

Sbst.: 0,502 g, Gef.: Ir 0,407 g.

$^0/_0$ Ir = 81,07.

Gesamtberechnung:

| | |
|---|---|
| Gehalt an Wasser | 8,9 $^0/_0$ |
| „ „ Sauerstoff | 4,1 $^0/_0$ |
| „ „ Salmiak | 4,3 $^0/_0$ |
| „ „ Iridium | 81,07 $^0/_0$ |
| Gesamtmenge = | 98,37 $^0/_0$. |

Es ist nun wohl denkbar, dass die Einwirkung von Wasserstoff auf eine Iridiumchloridlösung bei Gegenwart der beiden Eiweissspaltungsprodukte und unter Bedingungen, wie sie zur Herstellung kolloidaler Lösungen eingehalten werden müssen, eine andere sein kann wie unter vorstehenden angegebenen Versuchsbedingungen, ohne die organische Komponente. Ich habe zu dem Zweck auch in einem fertigen kolloidalen Iridiumpräparat, das mit Hilfe von lysalbinsaurem Natrium und Iridiumchlorid im Verhältnis 1 : 2 dargestellt wurde und 54,22 % Iridiummetall enthielt, den Sauerstoffgehalt bestimmt.

Es war bei diesem organische Substanz enthaltenden Präparat natürlich nicht möglich, es ebenfalls auf die gleich hohe Temperatur von 260° zu erhitzen; durch einen Vorversuch hatte ich mich überzeugt, dass lysalbin- und protalbinsaures Natrium höchstens Temperaturen bis 160° unbeschadet aushalten können.

Es könnte nun freilich der Einwand gemacht werden, dass Temperaturen von 140—150° nicht im Stande sind, alles mechanisch gebundene Wasser zu entfernen und eine absolut wasserfreie Substanz zur Reduktion zu erhalten.

Dadurch aber, dass ich zunächst 3 Stunden in Kohlensäurestrom bis auf 145° erhitzt habe und genau unter denselben Bedingungen also auch bei der gleichen Temperatur dann im Wasserstoffstrom, ist wohl kaum anzunehmen, dass, wenn auch die Substanz nicht absolut wasserfrei gewesen wäre, bei der gleichen Temperatur anderes als Reduktionswasser ins Chlorcalciumrohr überging.

Analyse des unter Nr. 1 beschriebenen Präparates mit 54,22 % Iridium.

| | | |
|---|---|---|
| Schiffchen mit Substanz | | 4,7264 g |
| „ ohne „ | | 3,8374 g |
| Angew. Substanz | = | 0,8890 g |

I. Wasserbestimmung durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 145°.

| | |
|---|---|
| Schiffchen vor dem Erhitzen | 4,7264 g |
| „ nach „ „ | 4,6565 g |
| Abgegebene Wassermenge = | 0,0699 g |
| Chlorcalciumrohr mit Wasser | 28,731 g |
| „ ohne „ | 28,6519 g |
| Aufgenommenes Wasser = | 0,0791 g |

Berechnung des Wassers nach der Gewichtszunahme im Chlorcalciumrohr:

Sbst. 0,889 g. $H_2O$ = 0,0791 g.
Gef.: % $H_2O$ = 8,89.

Sauerstoffbestimmung durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 145°.

| | |
|---|---|
| Schiffchen vor dem Erhitzen | 4,6656 g |
| „ nach „ „ | 4,6301 g |
| Abgegebener Sauerstoff = | 0,0355 g |
| Chlorcalciumrohr nach der Reduktion | 28,7705 g |
| „ vor „ „ | 28,731 g |
| Aufgenommenes Reduktionswasser = | 0,0395 g |

0,0395 g Reduktionswasser entsprechen 0,0351 g O.

Berechnung des Sauerstoffs nach dem Reduktionswasser:

Sbst. 0,889 g. O = 0,0351 g.
Gef.: % O = 3,93.

3,93 % O sind also in teilweiser Bindung mit 54,22 % Iridium der colloidalen Substanz. Für ein 100° Iridium enthaltendes Präparat würde sich demnach ein Sauerstoffgehalt von 7,24 % ergeben.

Vergleiche ich damit den Reduktionsvorgang in der Iridiumchloridlösung ohne die beiden Eiweissspaltungsprodukte, so scheint die organische Komponente einen wesentlich hemmenden Eindruck auf den Reduktions-

vorgang auszuüben, denn der Sauerstoffgehalt in dem kolloidalen Präparat zeigt ein + von 3,13 % O gegenüber dem Reduktionsprodukt ohne die beiden Eiweissspaltungsprodukte:

Gef.: Menge Sauerstoff b. Gegenwart v. Protalbsäure 7,24 %
„ „ „ ohne „ 4,1 %

Differenz: 3,13 %.

Aus dieser Analyse geht hervor, dass man durch Einleiten von Wasserstoff in eine Iridiumchlorid und protalbin- oder lysalbinsaures-Natron enthaltende Lösung zu kolloidalen Iridiumpräparaten mit circa 7—8 % Sauerstoff gelangen kann.

Es ist nun bereits im Vorstehenden erwähnt, dass man durch Ueberleiten von Wasserstoff über das feste Hydrosol zu einem fast sauerstofffreien Präparat unbeschadet seiner Löslichkeit gelangen kann.

Um dieses an der Hand einer Analyse zu beweisen, habe ich eine andere Probe des eben analysierten Präparates mit 54,22 % Ir und 7,24 % O trocken 20 Minuten lang einer bis auf 40° erhitzten Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt und daraufhin von diesem so behandelten Präparat eine Sauerstoffbestimmung ausgeführt und jetzt zeigte das Präparat, das vordem 7,24 % O enthielt, nur noch 0,97 % Sauerstoff.

Analyse des bei 40° reduzierten Präparates:

Schiffchen mit Substanz 4,6938 g
„ ohne „ 3,8373 g

Angewandte Substanz = 0,8565 g

Wasserbestimmung durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 145°.

Chlorcalciumrohr nach dem Erhitzen 33,4243 g
„ vor „ „ 33,3533 g

Aufgenommene Wassermenge = 0,0710 g
% des abgegebenen $H_2O$ = 8,28.

Sauerstoffbestimmung durch Erhitzen im Wassersoffstrom auf 145°.

| | |
|---|---|
| Schiffchen mit wasserfreier Substanz | 4,6575 g |
| „ nach der Reduktion | 4,6492 g |
| Abgegebener Sauerstoff | 0,0083 g |
| Chlorcalciumrohr nach der Reduktion | 33,4137 g |
| „ vor „ „ | 33,4043 g |
| Aufgenommenes Reduktionswasser | 0,0094 g |
| 0,0094 g Reduktionswasser entsprechen | 0,00835 g O. |
| % des noch vorhandenen O = | 0,97. |

## Kolloidales Iridium mit lysalbinsaurem Natrium.

1. 0,5 g lysalbinsaures Natrium wurden in 20 ccm Wasser gelöst, Natronlauge in geringem Ueberschuss und 2 g Iridiumchlorid (= 1 g Ir) in wenig Wasser gelöst, zugegeben. In die so erhaltene grüngefärbte Lösung wurde Wasserstoff eingeleitet und die Temperatur allmählich bis auf 60° gesteigert. Nach einiger Zeit färbt sich die Lösung braun, dann tiefschwarz und zeigt ganz besonders deutlich die den kolloidalen Lösungen eigentümliche Opaleszenz. Nach etwa zweistündigem Einleiten in der Weise, dass ich die Temperatur langsam bis 60° steigerte, dann wieder langsam erkalten liess, dann wieder bis 60° erhitzte u. s. f., war die Reduktion beendet und die kolloidale Lösung wurde dann mittels Dialyse von Chlornatrium befreit. Die Diffusate waren farblos, enthielten aber doch geringe Mengen Iridium gelöst, welches der Reduktion entgangen zu sein schien. Die dialysierte Lösung wurde durch vorsichtiges Eingen auf dem Wasserbade, schliesslich im evakuierten Exicator zur Trockne gebracht.

Es resultierten spröde schwarze Lamellen, welche schon bei gelindem Erwärmen sich leicht in Wasser lösten. Das Präparat zeigte hinsichtlich in seiner Farbe und in

seinem Verhalten gegen Elektrolyte dieselben Eigenschaften, wie die durch Natriumamalgam gewonnenen Präparate: enthielt aber, wie die vorstehende Analyse ergeben hat, noch 4,61% Sauerstoff an Iridium gebunden.

Um nun zu einem möglichst sauerstoffarmen oder womöglich sauerstofffreien Präparat zu gelangen, wurde dieses Präparat in dem bei den Analysen beschriebenen Apparat in ganz fein gepulvertem Zustand 20 Minuten lang einer auf 40–50° erhitzten Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt. Das Präparat war nach dieser Behandlung noch leicht in heissem Wasser löslich und besass nur noch einen Sauerstoffgehalt von 0,97%, der auch von einer nachherigen Reoxydation durch Luftsauerstoff herrühren kann.

Sbst.: 0,8077 g. Ir 0,438 g. $Na_2SO_4$ = 0,2085 g.

Gef.: % Ir 54,22 % Na 8,35.

2. Um zu einem Iridium reicheren Präparat zu gelangen, wurde Iridium und lysalbinsaures Natrium im Verhältnis 3 : 1 angewandt. Es gelang jedoch nicht, auf diese Weise zu höher prozentigem Iridium zu kommen, da bereits während der Reduktion ein grosser Teil Iridium unlöslich sich abschied; auch durch Fällen einer kolloidalen mit lysalbinsaurem Natron hergestellten Lösung mittels Essigsäure und Wiederauflösen in Natronlauge lassen sich nicht viel höher prozentige Präparate erzielen, wie folgender Versuch zeigt.

0,5 g lysalbinsaures Natron wurden in 50 ccm Wasser gelöst, Natronlauge in geringem Ueberschuss und 0,87 Iridiumchlorid, in 50 ccm Wasser gelöst zugegeben. Die mit Wasserstoff in der bereits angegebenen Weise reduzierte Lösung wurde dialysiert, die elektrolytfreie Lösung etwas eingeengt, mit Essigsäure gefällt und nach dem Absatz filtriert. Das Filtrat war nicht Iridiumfrei. Der etwas ausgewaschene Filterinhalt löste sich ohne Rückstand in wenig Natronlauge. Die vom überschüssigen

Natron durch Dialyse befreite Lösung wurde in der bereits beschriebenen Weise eingeengt, zur Trockne gebracht und das feste Produkt rein gepulvert im Wasserstoffstrom bei 40° reduziert.

Das Präparat war leicht löslich, schon in kaltem Wasser mit gelber in seinem ersteren Verhalten dem in Nr. 1 beschriebenen.

Ausbeute 0,75.

Sbst.: 0,3225, Ir 0,15 g, $Na_2SO_4$ 0,07.

Gef.: Ir 49,5. Na 7,008.

Nach den angewandten Mengenverhältnisse hätte ich ein höher als 50% Präparat erwartet, berücksichtigt man aber, daß das angewandte Iridiumchlorid nicht rein war, sondern Chlorammonium enthielt, so scheint der niedrige Iridiumgehalt begreiflich.

### Kolloidales Iridium mit protalbinsaurem Natrium.

0,25 g protalbinsaures Natrium wurden in 20 ccm Wasser gelöst, Natronlauge in geringem Ueberschuss und 0,43 $IrCl_4$ (= 0,25) Ir in 25 ccm Wasser gelöst zugegeben. In die gelblichgelbe Lösung wurde Wasserstoff unter allmählicher Temperatursteigerung in der bereits beschriebenen Weise eingeleitet. Die kolloidale Lösung wurde mittels Dialyse vom gebildeten Chlornatrium befreit. Das Diffusat war farblos und enthielt kein durch Schwefelwasserstoff nachweisbares Iridium. Die dialysierte Lösung wurde durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade, schließlich im evakuierten Exicator zur Trockne gebracht.

Es resultierten 0,8 schwarze, glänzende Krystallblätter, die sich leicht in Wasser lösten. Die Lösung erschien im auffallenden Licht schwarz und undurchsichtig, im durchfallenden klar und schwarzbraun.

Dieses Präparat wurde, um es vollständig zu Metall zu reduzieren, 20 Minuten im Wasserstoffstrom in ein

gepulvertem Zustand auf 40—45° erwärmt. Das Präparat verlor nichts von seiner Löslichkeit.

Ausbeute 0,48 g.

Sbst.: 0,3401. Ir 0,161. $Na_2SO_4$ 0,0457.

Gef.: % Ir 47,63. Na = 4,38.

## Kolloidales Osmium.

Lässt man auf eine Lösung von Kaliumosmiat Hydrazinhydrat bei einer Temperatur von 60—80° einwirken, so ist das fertige Endprodukt des Reduktionsvorganges kein Osmium elementarer Natur, sondern entweder direkt eine Osmiumsauerstoffverbindung oder ein Gemenge von metallischem Osmium und Osmiumoxyd unbekannter Oxydationsstufe, ebensowenig gelingt es, durch Zugabe von Hydrazinhydrat zu einer Lösung, welche protalbin- oder lysalbinsaures Natrium und Kaliumosmiat enthält, ein sauerstofffreies Osmiumhydrosol zu erhalten; reduziert man aber die durch Hydrazinhydrat erhaltenen Reduktionsprodukte in festem, trocknen, äusserst fein gepulvertem Zustand mit gasförmigem Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 40—50°, so erhält man in beiden Fällen, sei's mit oder ohne organischer Componente, Osmium ganz oder nahezu sauerstofffrei.

Ich stütze diese Behauptungen auf folgende Analysen:

### I. Reduktion von Kaliumosmiat in alkalischer Lösung durch Hydrazinhydrat.

1,4127 g $K_2OsO_4 + 2H_2O$ wurden in 100 ccm Wasser gelöst; 0,5 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser gelöst zugegeben und die hochrote klare Lösung mit Hydrazinhydrat versetzt. Unter lebhafter Gasentwicklung ging

die rote Farbe der Lösung in tiefblau über; nach weiterer Zugabe von Hydrazinhydrat und Erwärmen der Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade schied sich ein braunschwarzer, äusserst fein verteilter Niederschlag ab, die überstehende Flüssigkeit blieb auch nach weiterer Zugabe von Hydrazinhydrat, obwohl dieses immer wieder — wahrscheinlich nur katalytisch — zersetzt wurde, gefärbt. Der Niederschlag war so fein verteilt, dass er nicht ohne Verlust filtriert werden konnte, erst nach Zusatz von einigen Tropfen Chlorammoniumlösung wurde derselbe derber und ging nicht mehr durchs Filter. Das schwach gelbgefärbte Filtrat enthielt reichliche Mengen von Osmium. Das Auswaschen des Niederschlags nimmt einige Zeit in Anspruch, denn mit grosser Zähigkeit halten derartig fein verteilte Niederschläge Alkali fest. Der alkali- und chlorammoniumfreie Niederschlag wurde, um ihn von anhängendem Wasser zu befreien, mit Alkohol nachgewaschen und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Er bildete in diesem Zustande ein schwarzes Pulver, das, vollständig wasserfrei, in Salzsäure unlöslich war und trotz seiner Unlöslichkeit im aufgeschlämmten Zustand starke katalytische Wirkung gegen Wasserstoffperoxyd und Hydrazinhydrat zeigte.

Ausbeute 0,771.

Analyse:

Die Ausführung der Analyse geschah in ähnlicher Weise wie die der Iridiumpräparate; so zwar, dass das Präparat im Porzellanschiffchen bei 250° zur Bestimmung des Wassers zunächst im Kohlensäurestrom erhitzt wurde, dann bei der gleichen Temperatur im Wasserstoffstrom; die Wasser- und Sauerstoff-Menge ergab sich aus der Gewichtsabnahme im Schiffchen und zur Kontrolle an der Gewichtszunahme im vorgelegten Chlorcalciumrohr, durch welches immer vor dem Wiegen zur Verdrängung

der Kohlensäure und des Wasserstoffs ein trockner Luftstrom gesaugt wurde.

Der Vollständigkeit halber sei nun erwähnt, dass die untenstehenden Analysen nicht absolut genau sind, da nach einer Arbeit von H. Morath und C. Wischin[1]) auch nach Vertreiben aller Luft durch trocknen Wasserstoffstrom stets etwas $OsO_4$ gebildet wird, das sich verflüchtigt.

Doch ist die Menge des als Osmiumtetroxyd entweichenden Osmiums so minimal, dass es für diese Zwecke nicht nötig erschien, diese Art der Bestimmung durch die komplizierte Morath-Wischin'sche zu ersetzen.

I. Angewandte Substanz: 0,5403.

a) Wasserbestimmung durch Erhitzen im $CO_2$-Strom bei 250°.

| | |
|---|---|
| Schiffchen vor dem Erhitzen | 4,346 g |
| „ nach „ „ | 4,338 g |
| Abgegebenes Wasser resp. Alkohol | 0,008 g |
| Chlorcalciumrohr nach dem Erhitzen | 29,3235 g |
| „ vor „ „ | 29,3148 g |
| Aufgenommenes $H_2O$ oder $C_2H_5OH$ | 0,0087 g |

Berechnung des $H_2O$ oder $C_2H_5OH$ nach dem $CaCl_2$-Rohr.

Sbst.: 0,5403 g, $H_2O$ 0,0087 g

Gef.: 1,61.

Sauerstoffbestimmung durch Erhitzen der Substanz im Wasserstoffstrom bei 250°.

| | |
|---|---|
| Schiffchen vor der Reduktion | 4,338 g |
| „ nach „ „ | 4,2673 g |
| Abgegebene Menge Sauerstoff | 0,0707 g |
| Chlorcalciumrohr nach der Reduktion | 29,4123 g |
| „ vor „ „ | 29,3235 g |
| Aufgenommenes Reduktionswasser | 0,0888 g |

0,0888 $H_2O$ sind äquivalent 0,078 g O.

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. Band III, S. 157 [1893].

Berechnung des abgegebenen Sauerstoffs nach dem Reduktionswasser = 14,61 % O oder für die wasserfreie Substanz 14,84.

Zur Kontrolle sei noch eine Sauerstoffbestimmung eines andern, aber auf gleiche Weise dargestellten Reduktionsproduktes angeführt, wo Wasser- und Sauerstoff-Menge nach dem Gewichtsverlust im Schiffchen berechnet wurden.

Kontrollanalyse II.

Substanz: 0,8827 g.

Wasserbestimmung durch Erhitzen im $CO_2$-Strom auf 250°.

| | |
|---|---|
| Porzellanschiff vor dem Erhitzen | 4,0228 g |
| „ nach „ „ | 4,0150 g |
| Wasserverlust | 0,0078 g |

% = 0,87.

Sauerstoffbestimmung durch Erhitzen im $CO_2$-Strom auf 250°.

| | |
|---|---|
| Schiffchen vor der Reduktion | 4,0078 g |
| „ nach „ „ | 3,876 g |
| Abgegebene Sauerstoffmenge | 0,1318 g |

% Gehalt des abgegebenen Sauerstoffs: 14,93 oder für die wasserfreie Substanz: 15,06.

Analyse III.

Das zu analysierende Präparat war ein Reduktionsprodukt aus Kaliumosmiat und Hydrazinhydrat, das dadurch erhalten wurde, dass eine Lösung von 0,931 g Kaliumosmiat in 100 ccm $H_2O$ und 5 Tropfen 10 % NaOH (zur leichteren Lösung des $K_2OsO_4$) mit Hydrazinhydrat heiss reduziert und das feuchte Reduktionsprodukt ohne Nachwaschen mit Alkohol im evakuierten Exicator über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Angewandte Substanz: 0,432 g.

Wasserbestimmung durch Erhitzen im $CO_2$ Strom auf 250°.

| | |
|---|---|
| Schiffchen vor dem Erhitzen | 3,791 g |
| „ nach „ „ | 3,724 g |
| Abgegebenes Wasser | 0,067 g |
| Chlorcalciumrohr nach dem Erhitzen | 33,2245 g |
| „ vor „ „ | 33,1620 g |
| Aufgenommenes $H_2O$ | 0,0625 g |

Berechnung des abgegeben $H_2O$ aus der Gewichtszunahme im Chlorcalciumrohr = 15,5 % $H_2O$.

Sauerstoffbestimmung durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 250°.

| | |
|---|---|
| Schiffchen vor der Reduktion | 3,7246 g |
| „ nach „ „ | 3,7115 g |
| Abgegebene Menge O+evt. $OsO_4$ | 0,0131 g |
| Chlorcalciumrohr nach der Reduktion | 33,2236 g |
| „ vor „ „ | 33,2245 g |
| Aufgenommenes Reduktionswasser | 0,0115 g |

0,0115 g Reduktionswasser = 0,0102 g O.

Berechnung des abgegebenen O nach dem Chlorcalciumrohr = 2,36 % oder für die wasserfreie Substanz = 2,7 % O.

Analyse IV.

Analyse eines kolloidalen Osmiumpräparates dargestellt mit protalbinsaurem Na u. 54,54 % Osmium enthaltend.

Angewandte Substanz 0,6048 g.

Wasserbestimmung durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 150°.

| | |
|---|---|
| Schiffchen vor dem Erhitzen | 4,4162 g |
| „ nach „ „ | 4,3797 g |
| Abgegebenes $H_2O$ | 0,0365 g |
| Chlorcalciumrohr nach dem Erhitzen | 29,1937 g |
| „ vor „ „ | 29,1500 g |
| Aufgenommenes $H_2O$ | 0,0437 g |

Abgegebenes $H_2O$ nach dem Chlorcalciumrohr 7,2%.

Sauerstoffbestimmung durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 150°.

| | |
|---|---|
| Schiffchen vor der Reduktion | 4,3797 g |
| „ nach „ | 4,350 g |
| Abgegebene Menge Sauerstoff | 0,0297 g |
| Chlorcalciumrohr nach der Reduktion | 29,2288 g |
| „ vor „ „ | 29,1937 g |
| Aufgenommenes Reduktionswasser | 0,0351 g |

0,0351 g $H_2O$ = 0,0312 g O = 5,1% O für 0,6048 Substanz oder 5,55% für die wasserfreie Substanz.

Das angewandte Präparat enthielt also 54,54% Os und 5,1% Sauerstoff sind an diese 54,54% Os gebunden, also für ein 100% Os-Präparat = 9,44% O.

Aus diesen Analysen geht nun mit Sicherheit hervor, dass

1. Der Reduktionsprozess bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Kaliumosmiat kein vollständiger ist; der vorstehend beschriebene Reduktionsvorgang (Nr. 1, II und III) in alkalischer Lösung wurde quantitativ verfolgt; aus 1,4127 g $K_2OsO_4$ + 2 $H_2O$ konnten nur 0,771 g Reduktionsprodukt erhalten werden an Stelle von 0,818 g reinen Osmiums; es war trotz überschüssigen Hydrazinhydrates nicht möglich, ein osmiumfreies Filtrat zu erhalten; dadurch erklärt sich auch die nicht unbeträchtliche Menge von Osmium im Diffusionswasser kolloidaler Osmiumpräparate und der im Verhältnis zu dem angewandten Osmium niedrige Prozentsatz dieser.

2. Die Reduktion unter den erwähnten Bedingungen in keinem Fall zu einem sauerstofffreien Osmiumpräparat führt. In schwach alkalischer oder neutraler Lösung scheint die Reduktion bis zum elementarem Osmium zu gehen; wenn das diesbzgl. Präparat doch noch 2,36%

Sauerstoff enthielt, so hat das seinen Grund darin, und ich habe mich auch davon überzeugt, dass derartig fein verteilte Osmiumniederschläge mit grosser Begierde Luftsauerstoff aufnehmen und nach kurzem Stehen den penetranten Geruch nach Ueberosmiumsäure zeigen: vergleiche ich aber die beiden übereinstimmenden Resultate der Analyse I u. II, wo in alkalischer Lösung reduziert wurde, mit dem Sauerstoffgehalt der bekannten Osmiumsauerstoffverbindungen, so ergibt sich daraus, dass Hydrazinhydrat Kaliumosmiat in stark alkalischer Lösung nur bis zum Osmiumdioxyd reduziert. $OsO_2$ enthält 14,41 O. Die auf diese Weise durch Hydrazinhydrat gewonnenen Produkte zeigten in einem Falle 14,43 % O, im andern 15,06 % O.

Das analysierte kolloidale Osmiumpräparat enthielt noch 9,44 % Sauerstoff; ob hier ein einheitliches niederes Oxyd des Osmiums oder ein Gemenge von Os mit einem oder verschiedenen Os-Oxyden vorliegt, vermag ich nicht zu entscheiden; soviel aber kann man wohl behaupten, dass man durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf eine protalbin- oder lysalbinsaures Natrium und Kaliumosmiat enthaltende Lösung nicht zu einem sauerstofffreien Osmiumhydrosol gelangen kann.

Es ist nun eine längst bekannte Tatsache, dass Osmiumdioxyd und $OsO_4$) durch gasförmigen Wasserstoff bereits in der Kälte reduziert werden und es liegt die Frage nahe, ob es nicht gelingt, durch gasförmigen Wasserstoff die durch Hydrazinhydrat erhaltenen kolloidalen Osmiumsauerstoffverbindungen unbeschadet ihrer Löslichkeit bis zum Metall zu reduzieren.

Aus den folgenden analytischen Versuchen geht nun hervor, dass, wenn man über kolloidale niedere Osmiumoxyde, wie sie bei der Reduktion mittels Hydrazinhydrat erhalten werden, Wasserstoff bei Temperaturen zwischen

1) Graham, anorg. Chemie 4 B, 1384.

30—40° leitet, diese ihre Löslichkeit nicht verlieren und dass Reduktion stattfindet. Ich habe nun in zwei derartig reduzierten Präparaten, die Menge des nach der Reduktion bei 30—40° noch vorhandenen Sauerstoffs bestimmt und da hat sich gezeigt, dass dieselbe in einem Falle gleich O und im andern Falle nur noch 1,04 % O betrug, während das Präparat vor der Reduktion mit Wasserstoff einen Sauerstoffgehalt von 9,44 % aufwies. [Analyse IV].

Der Beweis für die Ueberführung der Osmiumsauerstoffverbindungen in das elementare Osmiumhydrosol durch Wasserstoff bei der erwähnten Temperatur liess sich auch in der Weise erbringen, dass ein durch Hydrazinhydrat erhaltenes Präparat mit einem Sauerstoffgehalt von 5,1 % für 54,54 % Os mit Wasserstoff bei 30° reduziert und das abgegebene Reduktionswasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen wurde.

Aus dem Reduktionswasser ergab sich, dass die abgegebene Menge Sauerstoff 4,4 % betrug; es bleibt also nur noch eine Differenz von 0,7 % O. Bemerkt sei noch, dass mechanisch beigemengtes Wasser oder Hydratwasser bei diesen Temperaturen nicht weggeht.

**Sauerstoffbestimmung zweier verschiedener Präparate nach der Reduktion im Wasserstoffstrom zwischen 30—40°.**

Analyse V.

Ich analysiere zunächst das Präparat, welches als Präparat III beschrieben ist. Es enthielt nach der Reduktion mit Hydrazinhydrat 54,54 % Osmium und nach Analyse IV noch 5,1 % für 54,54 % Osmium enthielt. Dieses Präparat wurde 30 Minuten einer Wasserstoffatmosphäre zwischen 30—40° ausgesetzt und nun eine Wasser- und Sauerstoffbestimmung gemacht.

Angewandte Substanz: 0,8482 g.

I. Wasserstoffbestimmung durch Erhitzen im $CO_2$ Strom auf 150°.

| | | |
|---|---|---|
| Schiffchen vor dem Erhitzen | 3,785 | g |
| „ nach „ „ | 3,751 | g |
| Abgegebenes Wasser | 0,032 | g |
| Chlorcalciumrohr nach dem Erhitzen | 29,266 | g |
| „ vor „ „ | 29,2287 | g |
| Aufgenommenes $H_2O$ | 0,0373 | g |

Abgegebenes Wasser 4,54 %.

Sauerstoffbestimmung durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 150°.

| | | |
|---|---|---|
| Schiffchen vor dem Erhitzen | 3,762 | g |
| „ nach „ „ | 3,754 | g |
| Abgegebener Sauerstoff | 0,008 | g |
| Chlorcalciumrohr nach der Reduktion | 29,2856 | g |
| „ vor „ „ | 29,2755 | g |
| Aufgenommenes Reduktionswasser | 0,0101 | g |

0,0101 g Reduktionswasser entsprechen 0,0089 g O.

% Sauerstoff = 1,04.

Das Präparat hatte hiebei seine Löslichkeit vollständig eingebüsst. Ich glaube nun nicht, dass diese 1,1 % Sauerstoff der Reduktion bei der niedrigeren Temperatur entgangen sind, sondern vermute, dass eben das Präparat zwischen dem Erhitzen im $CO_2$ Strom und der Reduktion diese minimalen Spuren Sauerstoff wieder aufgenommen hat.

### Analyse VI.

Ich analysierte hier das als Nr. 1 beschriebene Präparat nach der Reduktion in II durch 20 Minuten langes Erhitzen bei 40°.

Angewandte Substanz: 1,1606.

I. Wasserbestimmung durch Erhitzen im $CO_2$ Strom auf 150°.

| | | |
|---|---|---|
| Schiffchen vor dem Erhitzen | 4,5191 | g |
| „ nach „ „ | 4,4326 | g |
| Abgegebene Wassermenge | 0,0865 | g |
| Chlorcalciumrohr nach dem Erhitzen | 33,4990 | g |
| „ vor „ „ | 33,4066 | g |
| Aufgenommene Wassermenge | 0,0924 | g |

Berechnung des abgegebenen Wasser nach der Wasseraufnahme im Chlorcalciumrohr: 7,9 % $H_2O$.

II. Sauerstoffbestimmung durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 150°.

| | | |
|---|---|---|
| Schiffchen vor dem Erhitzen | 4,5191 | g |
| „ nach „ „ | 4,5178 | g |
| Abgegebener Sauerstoff u. verflüchtigtes $OsO_4$ | **0,0013** | g |
| Chlorcalciumrohr nach der Reduktion | 33,4998 | g |
| „ vor „ „ | 33,4997 | g |
| Aufgenommenes Reduktionswasser | 0,0001 | g |

Abgegebene Menge Sauerstoff: = O.

Dieses Präparat war also nach der Reduktion im H Strom bei 40° sauerstofffrei.

Analyse VI.

Ich suchte mit dieser Analyse die Menge Sauerstoff zu bestimmen, die das als Nr. III beschriebene Präparat mit 54,54 % Os und 5,1 % O während der Reduktion im Wasserstoffstrom bei **40°** abgibt.

Die Sauerstoffmenge, welche dieses Präparat nach der Reduktion mit Hydrazinhydrat noch enthielt, ist durch Analyse IV bestimmt.

Menge der zu reduzierenden Substanz: 0,3853 g.

Sauerstoffbestimmung durch 20 Minuten langes Erhitzen im Wasserstoffstrom bei 40°.

| | | |
|---|---|---|
| Schiffchen vor der Reduktion | 3,714 | g |
| „ nach „ „ | 3,6972 | g |
| Abgegebene Menge Sauerstoff | 0,0168 | g |

| | |
|---|---|
| Chlorcalciumrohr nach der Reduktion | 29,3034 g |
| „ vor „ „ | 29,2844 g |
| Aufgenommenes Reduktionswasser | 0,0190 g |

0,019 g Reduktionswasser sind äquivalent 0,017 O g.

Diese 0,017 g O entsprechen für 0,3853 g Substanz = 4,4 %.

Vergleicht man die bei 40° abgegebene Menge Sauerstoff mit der bei 150° abgegebenen Sauerstoffmenge von 5,1 % [Analyse IV], so wären es noch 0,7 % Sauerstoff, die sich der Reduktion bei niedriger Temperatur entzogen hätten; ich habe aber bereits erwähnt, dass sich derartige Präparate ausserordentlich leicht reoxydieren und dieser minimale Prozentgehalt von 0,7 % Sauerstoff ist wohl auf eine nachherige Oxydation zurückzuführen.

## Darstellung von kolloidalem Osmium mit lysalbinsaurem Natrium.

(1 Os + 1 Lys. Na).

I. 0,75 g lysalbinsaures Natrium wurde in 50 ccm Wasser gelöst und hiezu eine schwach alkalische Lösung von 1,5 g Kaliumosmiat in 50 ccm Wasser gelöst, hinzugefügt. Die klare, dunkelrot gefärbte Lösung, mit Hydrazinhydrat im Ueberschuss versetzt, färbte sich unter Gasentwicklung und Aufschäumen zunächst tiefblau, nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade braunschwarz. Man kann nun zu einer derartigen Lösung Hydrazinhydrat in grossen Mengen zugeben, es wird immer wieder zersetzt, ohne dass irgend welche Farbenänderung an der Lösung wahrzunehmen war; es wurde deshalb eine katalytische Zersetzung des Hydrazinhydrates angenommen und die Reduktion nach weiterem $^1/_2$stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade als beendet betrachtet. Die schwarze, im auffallendem Lichte undurchsichtige, in

durchfallendem Licht in dünner Schicht klar und schwarzbraun erscheinende Flüssigkeit wurde der Dialyse gegen Wasser unterworfen. Das Diffusat war farblos, enthielt aber doch wesentliche durch $H_2S$ abscheidbare Mengen Osmium. Nachdem durch mehrmaligen Wechsel des Aussenwassers Alkali und unangegriffenes Hydrazinhydrat aus der kolloidalen Lösung entfernt waren, wurde der filtrierte Dialysatorinhalt auf dem Wasserbade konzentriert und schliesslich im evakuierten Exicator zur Trockne gebracht. Die so erhaltenen schwarzen, spröden, stark glänzenden Körner wurden fein gepulvert; in Porzellanschiffchen ausgebreitet und darüber zunächst in der Kälte, dann die Temperatur bis 40° steigernd, Wasserstoff geleitet; nach etwa 20 Minuten langem Darüberleiten bei dieser Temperatur liess ich im Wasserstoffstrom erkalten.

Es resultierte ein schwarzes amorphes Pulver, das sich in Wasser schon bei gelindem Erwärmen leicht und vollständig zu einer schwarzen, undurchsichtigen Flüssigkeit löste, welche in dünner Schicht im durchfallendem Lichte klar war und schwarzbraune Farbe besass.

Analyse:

Die Osmiumbestimmung dieser organische Substanz enthaltenden Präparate bot wegen der leichten Oxydierbarkeit des Osmiums zum äusserst flüchtigen Osmiumtetroxyd Schwierigkeit; nach vielen vergeblichen Versuchen gelang eine Gehaltsbestimmung in der Weise, dass die Substanz im Sauerstoffstrom bei Rotglut verbrannt wurde. Die organische Substanz verbrennt hiebei grösstenteils zu Kohlensäure, das Osmium zu dem leicht flüchtigen Osmiumtetroxyd. Letzteres wurde in einer Peligotröhre, die 10% Natronlauge und einige Tropfen Alkohol enthielt, aufgefangen; zur Vorsicht wurde diese Peligotröhre noch mit einer zweiten kleinern in derselben Weise gefüllten verbunden. Osmiumtetroxyd bildet mit Natronlauge überosmiumsaures

Natrium und dieses wird durch Alkohol leicht zum beständigeren osmiumsauren Natrium reduziert. Leitet man nun in eine neutrale oder schwach saure Lösung von osmiumsauren Natrium heiss Schwefelwasserstoff ein, so wird Osmium als $OsS_2$ gefällt und dieses gibt bei starkem Glühen im Wasserstoffstrom Osmiummetall, welches dann als solches zur Wägung gebracht werden kann.

Ich habe mich nun von der Anwendbarkeit dieser Reaktion zu einer quantitativen Bestimmung des Os dieser Präparate durch 2 Analysen überzeugt:

1) 0,3687 g $OsO_4$ wurden in einem Becherglas unter Zusatz von NaOH in Wasser gelöst und einige Tropfen absoluten Alkohols hinzugegeben. Die ursprünglich gelbrote Farbe der Lösung geht nach einigem Stehen und gelindem Erwärmen in Violettrot über. In diese durch Salzsäure neutralisierte Lösung wurde dann Schwefelwasserstoff unter Erwärmen bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet, der abgeschiedene Osmiumdisulfidniederschlag filtriert und nach vollständigem Auswaschen in vacuo über Schwefelsäure getrocknet (höhere Temperaturen sind zum Trocknen ungeeignet, da die Schwefelverbindungen des Osmiums stark pyrophorisch sind). Der trockne Osmiumdisulfidniederschlag wurde dann in einen Rose'schen Tiegel gebracht, und im Wasserstoffstrom bei heller Rotglut reduziert. Osmiumsulfidverbindungen sollen nun erst bei Temperaturen der Nickelschmelzhitze vollständig ihren Schwefel abgeben; es konnte aber nach $^1/_2$stündigen starken Glühen des Tiegels über dem Gebläse kein Schwefel mehr nachgewiesen werden; was in der Weise geschah, dass eine Probe der geglühten Substanz mit Königswasser erhitzt wurde. Os verwandelt sich hiebei in das flüchtige $OsO_4$ und Schwefel wird zu $H_2SO_4$ oxydiert. Nach dem Verdünnen mit $H_2O$ gab $Ba(NO_3)_2$ keine Fällung.

| Gef. Menge Os nach dem Glühen: | Theoretisch |
|---|---|
| 0,2784 g | 0,276 g |
| % 75,4 | % 74,86 |

0,54 % zu viel.

2) 0,201 Osmiummetall, wie solches aus den Sauerstoffbestimmungsanalysen nach der Reduktion im Wasserstoffstrom bei 250° erhalten wird, wurde in ein Porzellanschiffchen gebracht, im Sauerstoffstrom verbrannt und die resultierende Ueberosmiumsäure in einer Peligotröhre, die verdünnte Natronlauge und einige Tropfen Alkohol enthielt, aufgefangen. Diese Lösung wurde dann weiter in der bei 1) beschriebenen Weise behandelt und das Osmiumdisulfid im Roseschen Tiegel zu Osmiummetall reduziert.

| Gef.: 0,1984 g Os. | Theoretisch 0,201. |
|---|---|
| % 98,7. | 100. |

1,3 % zu wenig.

Analyse des oben beschriebenen kolloidalen Osmiumpräparates wasser- und sauerstofffrei.

Sbst.: 0,4123 g, Os 0,1698

% Os 41,18.

Die Natriumbestimmung geschah hier mit einer zweiten Substanzmenge:

Sbst.: 0,275, $Na_2SO_4$ 0,0291.

% Na = 3,42.

### Darstellung von kolloidalem Osmium mit protalbinsaurem Natrium.

[2 Os + 1 prot. Na].

II. 0,5 g protalbinsaures Natrium wurden in 100 ccm Wasser gelöst und portionsweise eine Lösung von 2 g Kaliumosmiat [= 1 g Os] in 100 ccm Wasser hinzugegeben. Die klare, dunkelrot gefärbte Lösung mit

Hydrazinhydrat reduziert, färbte sich unter Gasentwicklung und Aufschäumen zunächst blau, dann braunschwarz. Die schwarze, im auffallendem Licht undurchsichtige Flüssigkeit, die im durchfallendem Licht klar und schwarzbraun erschien, wurde der Dialyse gegen Wasser unterworfen. Ins Aussenwasser ging Os. Der von überschüssigem Hydrazinhydrat und Alkali befreite Dialysatorinhalt wurde filtriert, auf dem Wasserbade eingeengt und im evakuierten Exicator über $H_2SO_4$ zur Trockne gebracht.

Die auf diese Weise erhaltene Osmiumsauerstoffverbindung bildete schwarze, stark glänzende breite Lamellen, die sich schon in kaltem Wasser leicht und vollständig lösten.

Zur Ueberführung in ein reines Osmiumhydrosol wurden diese Lamellen fein gepulvert und mit Wasserstoff in der erwähnten Weise behandelt.

Das so erhaltene Präparat bildete ein blauschwarzes Pulver, das sich in heissem Wasser unter Zusatz eines Tropfens Ammoniak vollständig löste zu einer schwarzen, undurchsichtigen Flüssigkeit. In dünner Schicht erschien die Lösung klar und schwarzbraun.

Analyse:

Die Osmiumbestimmung geschah in der bereits wiederholt angegebenen Weise durch Verbrennen im Sauerstoffstrom, Auffangen des $OsO_4$ in alkoholischer Natronlauge, Fällen mit Schwefelwasserstoff und Glühen des Osmiumsulfids im Wasserstoffstrom.

Die Natriumbestimmung wurde bei diesem und dem folgendem Präparat in der Weise ausgeführt, dass der Schiffchenrückstand, der nach dem Verbrennen im Sauerstoffstrom bleibt, in Wasser gelöst, in eine Platinschale filtriert, mit Schwefelsäure eingedampft und abgeraucht wurde. Das nach dem Glühen zurückbleibende wasser-

freie Natriumsulfat wurde als solches gewogen und daraus das Na berechnet.

Sbst.: 0,521 g, Os: 0,2801, $Na_2SO_4$ = 0,1037.

% Os 53,76, % Na = 6,42.

III. 0,5 g protalbinsaures Natrium wurden in 100 ccm Wasser gelöst und hinzu 3 g Kaliumosmiat [= circ. 1,5 g Os] in 100 ccm Wasser gelöst, hinzugegeben. Die mit Hydrazinhydrat reduzierte braunschwarze Lösung wurde gegen Wasser dialysiert. Das Aussenwasser enthielt reichlich Osmium. Der Dialysatorinhalt setzte nicht ab. Das im Wasserbad eingeengte und in vacuo über Schwefelsäure zur Trockne gebrachte Präparat bildete schwarze Körner, die noch leicht in kaltem Wasser löslich waren.

Die Osmiumbestimmung des so erhaltenen Präparates ergab einen Osmiumgehalt von 54,54 %.

Sbst.: 0,4114 g, Gef.: Os 0,2244 g.

% Os = 54,54 %.

Die Sauerstoffbestimmung nach Analyse IV einen Sauerstoffgehalt von 5,1 % für 54,54 % Os.

Es wurde genau in derselben Weise wie die vorhergehenden Präparate der Reduktion unterworfen, enthielt dann nur noch 0,7 % Sauerstoff und bildete ein tiefschwarzes Pulver, das nur unter Zusatz von Alkali in heissem Wasser löslich war. Ich habe nun das ganze Reduktionsprodukt in Wasser in einem Becherglas gelöst unter Einleiten von Wasserstoff zur Vermeidung einer Reoxydation auf dem Wasserbade eingeengt und im evakuierten Exicator über Schwefelsäure zur Trockne gebracht.

Es resultierten so schwarze, starke glänzende spröde Körner, die sich nun schon in kaltem Wasser lösten zu einer im auffallendem Licht schwarzen, undurchsichtigen Flüssigkeit, die im durchfallendem Lichte klar und schwarzbraun erschien.

Analyse der sauerstoff- und wasserfreien Substanz:

Sbst.: 0,364 g, Os 0,2247, $Na_2SO_4$ 0,0982.

Gef.: Os % = 62,3, Na 8,63.

Sauerstoffgehalt = 11,04 %. [Analyse IV]

Die wässerige Lösung dieses Präparates von kolloidalem Osmium erwies sich gegen Elektrolyte ebenso beständig wie die kolloidalen Lösungen von Platin, Palladium und Iridium. Für die Versuche wurde eine 0,1 % Osmiumhydrosol enthaltende Lösung verwendet.

Eine Probe davon behielt nach 7maligem Fällen mit Salzsäure und jedesmaligem Wiederauflösen in Natronlauge ihren Hydrosolcharakter bei. Auch nach zweitägigem Stehen der so behandelten Probe war noch keine Abscheidung eines Osmiumgels bemerkbar.

Als 1 Vol. der Osmiumlösung mit dem vierfachen Vol. 10 prozentiger Kochsalzlösung versetzt wurde und zum Sieden erhitzt, trat keine Veränderung ein; nach eintägigem Stehen begann eine geringe Abscheidung eines Osmiumgels.

Beim Vermischen mit dem fünffachen Volumen gesättigter wässriger Chlornatriumlösung blieb die kolloidale Osmiumlösung zunächst unverändert; nach 2 Stunden langem Stehen schied sich Osmium in schwarzen Flocken ab. Beim Erhitzen bis zum Sieden der Flüssigkeit erfolgte momentane Abscheidung.

10 prozentige Natriumphosphatlösung rief weder in der Kälte, noch beim Aufkochen Fällung hervor: nach eintägigem Stehen war jedoch der grösste Teil Osmium abgeschieden.

10 prozentige Chlorcalciumlösung (5 Vol.) bewirkte bereits in der Kälte Abscheidung von unlöslichen Osmium in Gestalt feiner schwarzer Flocken.

Die vorstehende Arbeit wurde im pharm.-chem. Institut der Universitä Erlangen ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. Paal, welcher mir in liebenswürdigster Weise die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir immer mit seinem Rate zur Seite stand, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

# Lebenslauf.

Der Verf. Conrad Amberger, ev. Konfession, wurde am 16. Okt. 1874 zu Altdorf bei Nürnberg, als Sohn des Privatiers Jean Amberger und seiner Gattin Carolina, geb. Fleischer, geboren.

Nach Vollendung seiner Gymnasialstudien zu Nürnberg widmete er sich im Jahre 1893 dem Apothekerberufe und konditionierte bis zum Oktober 1899 in verschiedenen Apotheken zu Nürnberg, Wunsiedel, Zürich, Thun.

Im Wintersemester 1899/1900 bezog derselbe die Universität Erlangen und legte im Sommer 1901 die pharmazeutische Staatsprüfung ab. Seit dieser Zeit oblag er dortselbst dem Studium der Naturwissenschaften, besonders der Chemie.